ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 1er AVRIL 1946.

PRÉSIDENCE DE M. ÉLIE CARTAN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Président souhaite la bienvenue à MM. Ronald Aylmer Fisher, Membre de la Société Royale de Londres, Professeur à l'Université de Cambridge, Wolfgang Pauli, Membre de l'Institut d'Études supérieures de Princeton, Prix Nobel de Physique, et Vaino Tanner, Membre de l'Académie des Sciences de Stockholm, qui assistent à la séance.

OPTIQUE. — Procédés permettant d'étudier les irrégularités d'une surface optique bien polie: Note de M. Bernard Lyot.

L'observation d'un objet de brillance très faible, situé au voisinage immédiat d'une source lumineuse très intense, nécessite l'emploi d'un système optique diffusant très peu de lumière; il en est ainsi pour l'observation de la couronne solaire en dehors des éclipses. Pour cette observation, nous avons été amené à réaliser, depuis l'année 1930, des lentilles travaillées spécialement et à étudier l'influence du degré de poli de leurs surfaces sur l'intensité et sur la répartition de la lumière qu'elles diffusent.

1^{er} procédé. Étude directe de l'onde diffractée. — Le procédé employé de 1930 à 1938 était basé sur le principe suivant :

Considérons une onde sphérique issue d'un point lumineux et rendue convergente, soit par réflexion sur une surface optique, soit par réfraction à travers celle-ci. Cette onde n'est plus parfaitement régulière, les bosses et les creux de la surface optique lui ont fait subir, de part et d'autre de sa forme moyenne, des déviations très petites par rapport à la longueur d'onde. Nous pouvons considérer l'onde déformée comme la résultante des deux ondes suivantes :

1° une onde sphérique qui représente sa surface moyenne et qui possède la même amplitude A en chacun de ses points;

2° une onde sphérique en quadrature avec la première, dont l'amplitude A' est beaucoup plus faible et varie d'un point à l'autre, proportionnellement à l'écart entre l'onde déformée et sa surface moyenne.

Soient λ la longueur d'onde, x l'avance positive ou négative de l'onde déformée sur sa position moyenne, nous avons, en chaque point, $A'/A = 2\pi(x/\lambda)$.

L'onde A forme, en un point F, une image régulière de la source lumineuse. L'onde A', dont l'amplitude est tantôt positive, tantôt négative, possède une valeur moyenne nulle par définition; elle donne une résultante nulle au point F; sa lumière est diffractée autour de ce point. Si nous plaçons un très petit écran opaque au point F, l'onde A' subsiste seule; un objectif situé derrière l'écran forme, avec cette onde, une image de la lentille sur une plaque photographique. En mesurant le rapport A'2/A2 des brillances en chaque point de cette image, on peut calculer l'avance ou le retard de l'onde déformée sur sa position moyenne et en déduire la forme de la surface optique.

On obtient ainsi des profondeurs à peu près correctes pour les défauts dont les dimensions latérales sont comprises entre des limites telles que l'objectif recueille presque toute la lumière qu'ils diffractent. Les défauts plus petits ou plus grands sont déformés et affaiblis dans un rapport que l'on peut évaluer en fonction de leurs dimensions rapportées à la longueur d'onde et de l'ouverture angulaire de l'objectif vu de la surface étudiée. Sous les mêmes réserves, en mesurant le rapport P de la lumière totale diffractée à la lumière régulièrement transmise, on peut obtenir la valeur moyenne quadratique X des irrégularités de la surface optique. Nous avons $X = (\lambda/2\pi)\sqrt{P}$.

Dans le cas des observations de la couronne avec un filtre rouge, en un point situé à 2' du bord du Soleil par exemple, la brillance de la lumière diffractée est égale à 3 millionièmes de celle de l'image du Soleil, soit à 6 fois celle du ciel lorsqu'il est très pur et lorsque le Soleil est près du zénith, ou 3 fois celle des régions les plus intenses de la couronne. Cette lumière provient, en majeure partie, de défauts de poli de la lentille du coronographe, dont les dimensions sont comprises entre o^{mm}, 7 et o^{mm}, 1; environ le quart de la lumière qu'ils diffractent parvient au point considéré, ce qui donne, en multipliant P par 4, une valeur grossièrement approchée de l'amplitnde moyenne quadratique de ces défauts:

$$X = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{12.10^{-6}} = 3.8.10^{-4}$$
 micron sur la surface d'onde,

ou, sur chacune des deux faces de la lentille supposées de la même qualité, 5,3. 10⁻⁴ micron. On pourrait améliorer considérablement les observations de la couronne si l'on réussissait à réaliser des lentilles qui diffusent, près du Soleil, moins de lumière que l'atmosphère terrestre, mais ce serait alors des dénivellations de quelques dixièmes de millimètre de large et de moins de 2 angströms de profondeur qu'il s'agirait de réaliser et de mesurer.

La méthode que nous venons d'exposer convient mal pour des quantités aussi faibles; elle nécessite des temps de pose très longs, et les résultats sont faussés par les poussières présentes dans l'atmosphère du laboratoire; de plus elle n'indique pas si les défauts sont en creux ou en bosse.

2º procédé. Interférence de l'onde directe et de l'onde diffractée. Principe. — En 1941, nous avons mis au point une méthode plus pratique et plus sensible;

elle consiste à remplacer l'écran qui arrête l'onde directe au point conjugué de la source par un compensateur qui déphase cette onde d'un quart de période, par rapport à l'onde diffractée (°). Un objectif placé derrière le compensateur forme une image de la surface examinée, sur une plaque photographique. Les deux ondes A et A' issues de chaque point de la surface étudiée se rejoignent et interfèrent au point correspondant de l'image où, grâce au compensateur, elles arrivent, soit en phase, soit en opposition. L'intensité résultante est $I = (A + A')^2$, soit $i = A^2[1 + 2\pi(x/\lambda)]^2$ ou, si x/λ est petit, $I = A^2[1 + 4\pi(x/\lambda)]$. L'éclat de l'image est renforcé ou affaibli proportionnellement à l'amplitude du défaut. Si la surface examinée est un miroir et si l'on avance l'onde directe par rapport à l'onde diffractée, les bosses apparaissent en clair et les creux en sombre; un défaut de deux angströms de profondeur déplace l'onde réfléchie de 4Λ et apparaît avec un contraste de $4\pi.4/5000 = 1\%$.

On peut accroître beaucoup la sensibilité de la méthode en affaiblissant l'onde directe; si l'on rend cette onde N fois plus faible, l'intensité en chaque point de l'image devient

$$I = \frac{A^2}{N} \left(1 + \frac{2\pi x \sqrt{N}}{\lambda} \right)^2 \quad \text{ou} \quad I = \frac{A^2}{N} \left(1 + \frac{4\pi x \sqrt{N}}{\lambda} \right);$$

la brillance de l'image est divisée par N, les contrastes et la sensibilité sont multipliés par \sqrt{n} . Avec, N = 100, l'image est encore très brillante et l'on peut déceler des défauts de surface de 0,2 $\hat{\Lambda}$ de profondeur.

Cette méthode est plus sensible que la première, elle permet de mesurer plus facilement la profondeur des défauts et son emploi n'est pas gêne par les poussières situées sur les surfaces à examiner ou dans l'atmosphère.

Dispositif expérimental. — Le compensateur utilisé en février et mars 1941 était formé d'une lame de verre prismatique de très petit angle (1' environ), de 50^{mm} de côté et 4^{mm} d'épaisseur, coupée diamétralement par un trait de diamant perpendiculaire à ses franges d'égale épaisseur. Un des morceaux de cette lame était légèrement argenté sur une de ses faces et fumé sur l'autre; il absorbait ainsi la lumière avec une teinte à peu près neutre. Les deux morceaux étaient juxtaposés dans le même plan, suivant la coupure. La lentille à étudier formait l'image d'une fente éclairée par une lampe à filament de tungstène, sur le côté enfumé, parallèlement à la coupure et à 0^{mm}, 5 seulement

⁽¹⁾ Nous avons eu connaissance des travaux antérieurs de F. Zernike seulement au moment de publier nos recherches. La méthode que nous avons employée est basée sur le même principe que celle du contraste de phase (F. Zernike, Monthly Notices of the R. A. S., 94, 1934, p. 377). Toutefois notre exposé, le compensateur que nous avons employé et le genre des défauts de surface que nous avons étudiés sont différents, c'est pourquoi nous avons jugé bon de faire quand même cette publication.

de celle-ci; l'image de la fente mesurait de 0^{mm}, 3 de large et 5^{mm} de long. Le reste du côté enfumé était masqué par un écran opaque.

L'onde directe traversait ainsi le côté absorbant, tandis que l'onde diffractée traversait presque uniquement le côté transparent; en faisant glisser les deux moitiés l'une par rapport à l'autre, on pouvait faire varier le déphasage des deux ondes directe et diffractée. Derrière le compensateur, un objectif de 40^{mm} d'ouverture formait une image en vraie grandeur, de la lentille étudiée, sur la plaque photographique.

Un coin photométrique recouvrait la partie supérieure de la lentille; il était légèrement prismatique et il déviait les rayons qui le traversaient, sur le côté transparent du compensateur.

Les premiers clichés ont été pris en affaiblissant un millier de fois l'onde directe; ils montrent la lentille en vraie grandeur, couverte de sillons et de bosses, avec des contrastes très accusés, bien que la profondeur moyenne de ces défauts ne soit que 6 Å environ.

Soient O et O' les opacités de deux points du coin dont les images ont des densités égales respectivement à la densité moyenne de l'image de la lentille et à la densité d'un défaut, K étant la proportion des radiations diffractées qui parviennent à l'objectif, nous avons

$$\frac{\mathrm{O}}{\mathrm{O}'} = \left(1 + \frac{2\pi x \sqrt{\mathrm{O}}\sqrt{\mathrm{K}}}{\lambda}\right)^2, \qquad \text{d'où} \qquad x = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{\mathrm{K}}} \frac{\sqrt{\mathrm{O}} - \sqrt{\mathrm{O}'}}{\sqrt{\mathrm{OO}'}}.$$

La lentille était à 2 mètres du compensateur, K atteignait sa valeur maximum un peu inférieure à 1/2 pour des défauts dont la largeur, normalement à la fente, était comprise entre o^{mm},5 et o^{mm},05 environ. En comparant deux tracés obtenus au microphotomètre, l'un suivant la longueur du coin, l'autre suivant une section de l'image de la lentille normalement à la fente, on pouvait calculer le profil de cette section.

Un nouveau compensateur symétrique vient d'être achevé; il est formé d'une lame prismatique coupée par deux traits parallèles très voisins; son ouverture est 40^{mm}; la section médiane, seule mobile, reçoit l'image de la fente, elle mesure seulement 0^{mm}, 7 de large. Cet appareil donne des images plus fines que le précédent et il recueille presque toute la lumière diffractée par les défauts étudiés, ce qui le rend plus sensible.

ÉLECTROCHIMIE. — Action de la décharge électrique sur la vapeur d'eau sous faible pression. Note (1) de MM. Pierre Jolibois et André Boullé.

Des savants américains (2), (3) ont signalé un mode de décomposition de la vapeur d'eau dans le tube à vide donnant naissance à de l'hydrogène et à de

⁽¹⁾ Séance du 18 mars 1946.

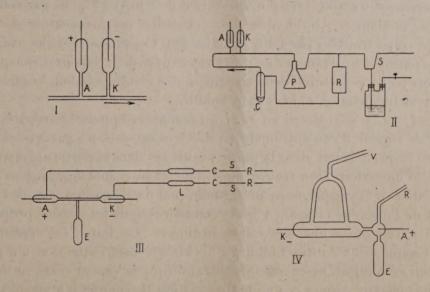
⁽²⁾ UREY et LAVIN, J. Am. Chem. Soc., 51, 1929, p. 3290.

^(*) RODEBUSH et WAHL, J. Chem. Physic soc., 1, 1933, p. 696.

l'eau oxygénée. Tout naturellement l'excès d'hydrogène par rapport aux proportions H₂ + O a été interprété comme indiquant l'existence de radicaux OH temporaires dont la polymérisation fournit l'eau oxygénée trouvée expérimentalement.

Nous avons monté des expériences dans lesquelles ce dernier mode de décomposition n'intervient que d'une manière négligeable. Il convient pour cela d'utiliser des tubes à décharge où la vapeur d'eau soumise à la décharge n'atteint que la colonne positive et se trouve ainsi soustraite aux phénomènes qui avoisinent les électrodes.

La figure I représente un tel tube dans lequel les parties A et K sont des tubes capillaires de section d'environ 1 millimètre. Ce tube fait partie d'un circuit gazeux (fig. II) compre-



nant un saturateur d'eau C maintenu à 0°, une pompe à diffusion à vapeur de mercure P et un réservoir R d'environ 12¹. D'après de nombreuses expériences, la pompe destinée à assurer la circulation des gaz n'amène, malgré sa température de fonctionnement, aucune perturbation dans la composition des gaz, même dans celle du gaz tonnant. L'appareil est entièrement en verre soudé et relié par une soupape à mercure à un dispositif permettant de faire le vide et de recueillir les gaz sur le mercure. Lorsque le tube est alimenté au moyen d'un courant continu à haute tension, et que les gaz circulent en circuit fermé, il s'établit au bout de deux heures environ un équilibre entre la vapeur d'eau et les gaz formés. Les nombres suivants ont été obtenus dans une expérience : Différence de potentiel A,K 2000 V. Intensité 4 mA. Durée 4 heures. Volume de gaz recueilli 33ºm²,5. Le gaz est composé de gaz tonnant à 99,1 % de pureté.

Tous ces éléments nous ont permis de calculer, en tenant compte du volume de l'appareil et de la pression saturante de l'eau à 0°, les concentrations des gaz à l'équilibre et le degré de dissociation de la vapeur d'eau.

Les nomogrammes de P. Montagne (*) nous ont immédiatement montré que

⁽⁴⁾ Thèse, Paris, 1934, p. 199.

la température de dissociation thermique correspondante était de 2700° K. Cette température, précédemment désignée par l'un de nous sous le nom de température apparente de la colonne positive (*), est donc sensiblement la même que celle établie autrefois dans le cas du gaz carbonique : 2625° K. Une telle coïncidence vaut d'être signalée, car elle montre que d'un cas à l'autre la température chimiquement efficace d'une étincelle électrique varie peu.

Les conditions expérimentales précédentes doivent être respectées si l'on veut observer dans sa pureté le phénomène correspondant à l'obtention du mélange $H_2 + O$ dans les proportions stœchiométriques. En effet le simple passage en circuit ouvert dans quelques millimètres de colonne positive d'un courant de vapeur d'eau correspondant à une réaction quasi instantanée nous a donné dans une expérience où était mis en jeu un courant de 5 mA, $4^{\rm cm^3}$,5 de gaz contenant 2,7 de gaz tonnant et 1,8 d'hydrogène, c'est-à-dire des proportions du même ordre que celles trouvées par Urey et Lavin (²). Ces proportions anormales de gaz nous ont incités à examiner de près l'électrolyse de la vapeur d'eau qui semblait avoir reçu une solution définitive due à des résultats jamais contredits et, malgré leur importance, tombés dans l'oubli.

Perrot (6) a en effet décrit en 1861 un ingénieux appareil parcouru par un courant de vapeur d'eau entraînant en des sens opposés les gaz qui prennent naissance respectivement dans la partie positive et dans la partie négative d'une étincelle d'induction. Il a trouvé ainsi dans chaque mélange gazeux, après condensation de la vapeur, outre une grande quantité de gaz tonnant, de l'hydrogène ou de l'oxygène (suivant le pôle considéré) dans les mêmes proportions que s'il s'était agi d'une électrolyse ordinaire. Ce fait a été confirmé par D. L. Chapman et Austin Lidburg (7). Malgré cela l'attention n'a pas été attirée sur ce résultat, assez remarquable, puisque la vapeur d'eau ne contient pas d'ions électrolytiques et que la dissociation thermique n'a aucun pouvoir séparateur sur les gaz qu'elle produit. Certes une objection se pose a priori dans ces expériences, relative à l'éventualité de l'humidité des électrodes pour laquelle aucune précaution n'a été prise dans les appareils cités plus haut.

Aussi avons-nous repris ces expériences avec un dispositif fondé sur le même principe que celui de Perrot (fig. III), mais dans lequel le récipient E où se vaporise l'eau était placé à o°, alors que le tube, dans les conditions de fonctionnement énoncées, est maintenu à une température supérieure à 20°. L'excès d'eau était recueilli dans des condenseurs C plongés dans l'air liquide et les gaz provenant de l'expérience recueillis dans des récipients R de grande capacité dans lesquels un vide inférieur à 1/100 de millimètre Hg avait été préalablement établi.

Dans ces conditions l'objection des électrodes humidés n'était plus à craindre. Néanmoins, le résultat des expériences a été variable. C'est ainsi qu'en utilisant un tube où le courant

⁽³⁾ P. Jolibois, Comptes rendus, 200, 1935, p. 651.

⁽⁶⁾ An. Chim. phys., 61, 1861. p. 161.

⁽⁷⁾ J. Chem. Soc., 81, 1902, p. 1301.

de vapeur d'eau pénètre au milieu de la colonne positive (fig. III) établie dans un capillaire de 10^{cm} de long et de 0^{cm}, 1 de diamètre, nous avons, dans certaines expériences, obtenu une quantité d'oxygène non négligeable. Les résultats suivants relatifs à une expérience en font foi.

Courant 2 milliamp., voltage 2050 volts; coulomètre, H₂ 4^{cm3},85; O₂ 2^{cm3},35; gaz recueillis dans les réservoirs, anodique 102^{cm3},3, après explosion 5^{cm3},15 de O₂; cathodique 24^{cm3},6, après explosion 13^{cm3} de H₂.

Ces résultats montrent que les proportions de gaz obtenus n'ont aucun rapport avec le nombre de coulombs consommés, et ils appellent l'attention sur les quantités extrêmement différentes de gaz tonnant recueilli à l'anode et à la cathode dans un appareil pourtant symétrique. Aussi avons-nous été conduits à n'accorder à ces expériences qu'une valeur négligeable en ce qui concerne le phénomène d'électrolyse. En effet, les pressions qui règnent dans les différentes parties de l'appareil ne sont peut-être pas dans le sens requis pour diriger les gaz anodiques et cathodiques vers les réservoirs où nous les attendons; un vide partiel se produit dans le compartiment cathodique par suite de la recombinaison catalytique du gaz tonnant en présence du platine projeté par la cathode. Il s'ensuit que la diffusion plus rapide de l'hydrogène vers l'espace raréfié peut provoquer une augmentation de la teneur en oxygène du mélange gazeux provenant de la région anodique.

Nous avons dès lors monté un tube franchement dissymétrique (fig. IV) dans lequel le compartiment négatif était en rapport avec une pompe V à grand débit et séparé du compartiment positif par un capillaire fin; ainsi nous étions assurés que certainement l'écoulement des gaz aurait lieu dans le sens AK, quitte à perdre dans la pompe V une partie des gaz revenant aux phénomènes anodiques.

Dans ces conditions nous n'avons pas recueilli d'oxygène dans le réservoir R relatif à l'anode, mais au contraire une proportion très importante d'hydrogène.

Voici les résultats d'une expérience :

Courant 6 milliamp., voltage 2200 volts; coulomètre 5cm3 H2; O2, 2cm3,45.

Recueilli 42^{cm³},5 de gaz, qui après explosion donnent 14^{cm³},1 d'hydrogène. Dans des conditions il n'y a pas lieu de penser à une électrolyse de la vapeur d'eau.

Nous avons tenu à confirmer cette conclusion par une autre série d'expériences. En revenant à l'appareil de la figure III nous avons intercalé entre le tube AK et les condenseurs C à air liquide deux récipients L en verre, enduits à l'intérieur de platine projeté par dépôt cathodique et chaussés pendant l'expérience à environ 400° au moyen d'une petite rampe à gaz.

Dans ces conditions, la disparition par catalyse dans les récipients L des fractions du mélange gazeux pouvant se combiner, crée une dépression dans les condenseurs C. Ainsi nous étions certains de n'amener aucune contre-pression dans l'appareil et d'équilibrer exactement d'une part l'oxygène et l'hydrogène du gaz tonnant et, d'autre part, l'hydrogène et l'eau oxygénée de la réaction $H_2O = H + OH$. Aussi bien du côté anodique que du côté cathodique nous n'avons pu recueillir qu'un volume insignifiant de gaz. Ainsi pour la région cathodique, ce volume est inférieur à 0,5 % de celui de l'hydrogène qu'aurait dégagé l'élèctrolyse dans les mêmes conditions.

En résumé, la décomposition de la vapeur d'eau dans un tube à décharge fonctionnant dans les conditions précisées plus haut donne naissance unique-

ment à du gaz tonnant. Mais, pour étudier le phénomène dans toute sa pureté, la vapeur d'eau ne doit circuler que dans la colonné positive de la décharge. De plus, à la suite des expériences réalisées avec un dispositif qui élimine la perturbation que pourrait créer éventuellement l'humidité des électrodes en même temps qu'il assure la recombinaison catalytique du gaz tonnant, on peut conclure qu'il ne se produit pas d'électrolyse de la vapeur d'eau. Sa décomposition dans la colonne positive présente des caractères qui la rapprochent d'une dissociation purement thermique; la mesure du taux de dissociation permettant de confirmer la valeur de la température apparente de la colonne positive.

MICROBIOLOGIE. — Les propriétés antibiotiques des filtrats de culture de Penicillium notatum. Leur comportement à l'égard de la chaleur et du formol. Conséquences. Note (1) de MM. Gaston Ramon, Rémy Richou et Jean Ramon.

Il est de notion courante que la pénicilline, sous sa forme purifiée, est instable dans ses propriétés antibiotiques grâce auxquelles elle s'oppose à la végétation, in vitro comme in vivo, de diverses bactéries pathogènes. C'est ainsi que d'après Kirby (2), le pénicillinate de sodium, à l'état de solution, conserve son pouvoir bactériostatique pendant 4 jours à 37° et durant 7 jours seulement à la température ordinaire. Pour Abraham et Chain (3), les solutions de pénicilline gardent leur activité à 25° pendant plusieurs semaines et à 37° pendant 24 heures. Fischer (*), utilisant la pénicilline brute, note l'absence complète de pouvoir antibiotique après 24 à 48 heures à l'étuve à 37° ou après 4 à 6 jours à la température du laboratoire. D'un autre côté, on admet généralement à l'heure actuelle que la pénicilline dans ses solutions de sels de sodium ou de calcium est très sensible à la chaleur, perdant son activité antibiotique après un chauffage de courte durée à 80°. D'après R. Martin, F. Nitti, B. Sureau et J. Berrod, la pénicilline en solution est détruite à 60° et altérée à une température bien moindre; aussi ces auteurs recommandent-ils d'employer les solutions diluées, dans les 24 heures qui suivent leur préparation (5). Cependant Fleming, dans son travail original (6), rapporte que l'ébullition, pendant une heure, réduit grandement le pouvoir antagoniste de la pénicilline non encore extraite de la culture, et que le chauffage à 115°, pendant 20 minutes, le détruit totalement. Enfin on sait que la pénicilline en solution peut être contaminée par des germes microbiens résistant à son action et dont certains produisent une diastase, la pénicillinase, qui en détruit rapidement les propriétés.

⁽¹⁾ Séance du 18 mars 1946.

⁽²⁾ Journ. of the Am. Med. Assoc., 125, 1944, p. 628.

⁽³⁾ Brit. Journ. Exp. Path., 23, 1942, p. 103.

^(*) Bullet. Johns Hopkins Hosp., 23, 1943, p. 343.

^(*) La Pénicilline, Collection de l'Institut Pasteur, 1945, p. 51

⁽⁶⁾ Brit, J. Exp. Path., 10, 1929, p. 226.

Nous référant à notre étude sur les filtrats du B. subtilis (7), nous avons examiné l'influence de la chaleur sur les propriétés antibiotiques, non pas de la pénicilline purifiée, mais des filtrats de culture du Penicillium notatum à l'encontre du staphylocoque, du B. diphtérique, de la bactéridie charbonneuse etc. De nos expériences réalisées selon une technique exactement calquée sur celle dont nous avons fait usage dans les recherches analogues sur les filtrats du B. subtilis, il ressort que le chauffage du filtrat de Penicillium notatum pendant 20 minutes soit à 55°, soit à 75°, soit à 100°, n'affaiblit pas d'une façon appréciable son activité bactériostatique à l'égard du staphylocoque, de la bactéridie charbonneuse, du B. diphtérique, du B. de Preisz-Nocard etc., germes que nous avons pris comme test d'épreuve in vitro. Le chauffage à 110°, à 125°, également pendant 20 minutes, peut atténuer cette activité, plus ou moins suivant les germes sur lesquels elle s'exerce, mais, en aucun cas, il ne l'abolit; ainsi, par exemple, pour fixer les idées, il a abaissé la puissance bactériostatique de l'un de nos filtrats, vis-à-vis du staphylocoque de 4000 à 1000. Vis-à-vis du B. diphtérique et du B. de Preisz-Nocard, le pouvoir antimicrobien n'est pour ainsi dire pas touché.

L'addition de formol à raison de o^{em3}, 1 pour 100^{em3} de filtrat de culture du *Penicillium notatum* est sans effet notable sur le pouvoir antibiotique. Celui-ci demeure le même pour le filtrat formolé et pour le filtrat non formolé. Enfin, le filtrat formolé, puis chauffé 45 minutes à 55°, exerce la même action antagoniste sur la végétation de la bactéridie, du staphylocoque et du B. diphtérique que le filtrat non formolé et non chauffé.

Ces résultats traduisent donc la résistance relativement grande des propriétés antibiotiques des filtrats de *Penicillium notatum*, soit à l'influence de la chaleur, soit à celle du formol, soit encore à l'action combinée du formol et de la chaleur modérée. Somme toute, vis-à-vis de ces agents, le filtrat de *Penicillium* se comporte comme le filtrat du *B. subtilis* (*), et cela malgré leur diversité d'origine, avec cette différence toutefois que le premier a, en général, un pouvoir antagoniste beaucoup plus puissant et plus étendu en ce qui concerne le nombre d'espèces bactériennes pathogènes qu'il peut atteindre. Des expériences en cours nous montrent que des filtrats d'autres germes antibiotiques offrent un comportement similaire. Il y a là un phénomène général qui caractérise les antibiotiques les plus actifs et qui présente, du point de vue théorique comme du point de vue pratique, un intérêt qui ne saurait échapper.

Ainsi, au contraire de ce qui se passe pour les solutions de pénicilline purifiée, les propriétés antibiotiques des filtrats bruts de la culture de *Penicillium notatum* envers différents germes pathogènes tels que le staphylocoque, le B. diphtérique, le B. de Preisz-Nocard, la bactéridie charbonneuse etc. sont stables; elles n'ont pas sensiblement varié dans la limite de la durée de nos observations (cinq semaines de conservation des filtrats diversement traités à la température ordinaire) du fait, soit de l'action du formol ou de la chaleur modérée, soit de l'action simultanée de l'un et de l'autre de ces agents.

Un certain nombre de conséquences d'ordre pratique découlent de nos constatations.

⁽⁷⁾ Voir à cet égard Comptes rendus, 221, 1945, p. 213.

⁽⁸⁾ G. RAMON et R. RICHOU, Comptes rendus, 222, 1946, p. 261

Tout d'abord, ainsi que nous le signalions dans l'une de nos Communications précédentes (°), il y a lieu de prendre quelques précautions dans l'extraction et la purification des substances antagonistes. Il est indiqué de rechercher des techniques de concentration et de purification qui conservent aussi largement que possible aux principes antagonistes, leur intégrité (¹°).

Le fait que les filtrats bruts de culture de *Penicillium notatum* sont capables de posséder, outre leur pouvoir antibiotique, des propriétés *antidotiques* puissantes, mises récemment en évidence par nos propres recherches (*11), tandis que, rappelons-le, la pénicilline purifiée est dépourvue de celles-ci, fournit l'occasion de développer grandement l'essor jusqu'ici limité de l'emploi de ces filtrats tels quels (ou après simple dessiccation), sinon dans le traitement général, du moins dans le traitement local de diverses infections ou toxi-infections (staphylococciques, diphtériques, à B. de Preisz-Nocard etc.) chez l'homme et chez les animaux domestiques (*12). C'est ce qui fait l'objet de nos préoccupations et des essais que nous poursuivons actuellement.

Basée à la fois sur les propriétés antibiotiques et sur les propriétés antidotiques des filtrats de culture du *Penicillium notatum* ainsi que sur la possibilité d'additionner ceux-ci d'une petite quantité de formol (0,05 à 0,1 %) et de les soumettre à un chauffage modéré (55°) pour assurer la conservation de leur pureté bactériologique (43) et en même temps leur stabilité (13), cette formule de pénicillinothérapie est, dans ces conditions, très économique et d'un usage commode (44).

L'ensemble des données ainsi recueillies, qui s'applique aux filtrats du *Penicillium notatum* comme à ceux du *B. subtilis* (15), comme aux filtrats d'autres germes antagonistes, permettra d'étendre encore le domaine de la thérapie antimicrobienne.

⁽⁹⁾ Comptes rendus, 221, 1945, p. 271.

⁽¹⁰⁾ Dans tous les cas une excellente précaution à prendre sera, comme nous l'avons indiqué déjà à diverses reprises et tout dernièrement encore (Comptes rendus, 222, 1946, p. 263), d'ajouter aux cultures du Penicillium ou d'autres germes antagonistes avant les opérations d'extraction des principes actifs, du formol à raison de 1^{cm³} ou de 0^{cm³}, 5 de la solution commerciale d'aldéhyde formique par litre de culture. Nous avons de même préconisé l'adjonction de formol au milieu de culture, avant d'y semer le Penicillium. (G. Ramon et R. Richou, Comptes rendus, 220, 1945, p. 265.)

⁽¹¹⁾ G. RAMON et R. RICHOU, Comptes rendus, 222, 1946, p. 621.

⁽¹²⁾ Surtout à un moment où la pénicilline purifiée est encore un médicament rare et difficile à se procurer chez nous et dans tous les cas d'un prix prohibitif pour certains usages et en particulier pour l'usage vétérinaire.

⁽¹³⁾ En les protégeant soit au cours de leur préparation, soit lors de leur emploi contre les contaminations, en particulier par certains germes producteurs de pénicillinase, laquelle détruit la pénicilline.

⁽¹⁴⁾ Ainsi que cela se pratique depuis longtemps déjà à notre instigation pour les antitoxines et anatoxines (voir à ce propos, Comptes rendus, 220, 1945, p. 265).

⁽¹⁵⁾ Il est probable que la pénicilline purifiée pourra être conservée, en solutions plus ou moins concentrées, dans des conditions analogues.

MICROBIOLOGIE. — Formolisation à doses limites et vaccination contre les ultravirus. Note (1) de M. Henri Vallée,

Nous ne discutons en rien l'extrème mérite que s'est acquis M. G. Ramon en introduisant dans la technique bactériologique la pratique de la formolisation, jusqu'à lui inutilisée. Qu'il nous soit cependant permis de juger que peuvent varier à l'extrême les modalités de la formolisation. Pour notre part, pour la vaccination, nous avons cherché à adapter aux virus ultramicroscopiques les principes de la méthode en l'associant à divers artifices sur lesquels nous désirons insister. Ils sont utiles au succès de la vaccination contre les ultravirus.

L'analyse des propriétés de l'ultravirus de l'anémie infectieuse (1904), que nous avons fait connaître, et l'étude du virus aphteux furent pour nous d'excellentes préparations à de semblables travaux.

Nos recherches sur la fièvre aphteuse furent effectuées durant trente années, avec nos maîtres Nocard et E. Roux tout d'abord, puis avec nos amis H. Carré et P. Rinjard, recherches opiniâtres et à diverses périodes presque silencieuses (2).

Notre attention s'est longuement attachée à la connaissance de la valeur du pH des divers milieux, qui fut bien étudié aussi par les auteurs anglais; à celle de la conservation, du devenir et des variations du virus en divers milieux (3).

C'est alors que nous avons noté le pouvoir immunisant des sangs virulents longuement conservés à des températures inférieures à — 10° C.

Non moins que la valeur du pH, la teneur de l'antigène en virus actif et en matières albuminoïdes est capitale. Aussi dès 1909, au Congrès de la Haye, donnions-nous la préférence comme antigène au broyage intégral de l'épithélium buccal virulent dilué en eau physiologique. Les auteurs étrangers en sont venus à ce même choix. Ils le préfèrent maintenant à celui des cultures en mileux organiques, tous gros fixateurs de formol (*).

Alors que les notions de teneur en albuminoïdes et de valeur de pH ont été bien établies pour chaque espèce de virus, nous avons eu recours, pour la neutralisation de l'antigène, à la formolisation à la dose limite active a minima. Encore convient-il, à notre sens, d'y pourvoir en un milieu constamment agité et avec une aldéhyde très diluée. Ainsi obtient-on une parfaite répartition du produit.

⁽¹⁾ Séance du 25 mars 1946.

⁽²⁾ Ces travaux sont pour la plupart résumés dans mon livre La Fièvre aphteuse, publié en français en 1929 par l'Université de Buenos-Aires et par elle diffusé en tous pays.

⁽³⁾ Nous notons avec plaisir l'attention que retient au jourd'hui la notion de température et celle du pH dans l'étude des produits microbiens, de même que celle de l'adsorption du virus aphteux que nous réalisions en 1920.

^(*) Ainsi avons-nous vu le sérum sanguin virulent perdre, après formolisation, tout intérêt immunisant.

Enfin nous avons toujours opéré dans l'obscurité et à des températures fixes de 22° à 38°C. On procède ainsi à ce que j'ai appelé une formolisation ménagée, qui, tout en détruisant le pouvoir virulent d'un produit, laisse intacte sa valeur antigène spécifique (*). La dose de formol à employer doit être expérimentalement établie pour chaque espèce de virus utilisé. En prolongeant assez son temps et sa température de contact, elle permet d'obtenir des produits stériles sans recourir à la filtration sur bougie que je considère, depuis 40 ans, comme un élément nuisible à l'obtention des divers antigènes.

La méthode est applicable d'ailleurs à d'autres éléments qu'à des virus ultramicroscopiques (6).

- M. Auguste Chevalier fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage publié en collaboration avec M. Didier Normand dans la collection *Que sais-je?* et intitulé Forêts vierges et bois coloniaux.
- M. Albert F. Blakeslee fait hommage à l'Académie d'une collection de Notes de génétique publiées par lui et divers collaborateurs, de 1939 à 1943

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. Léos Bérard est élu Correspondant pour la Section de Médecine et Chirurgie, en remplacement de M. Alexandre Yersin décédé.

CORRESPONDANCE.

M. le Ministre des Armées prie l'Académie de désigner un de ses Membres pour faire partie du Conseil de perfectionnement de l'École Polytechnique, en remplacement de M. Georges Perrier décédé.

Le Président de L'Université de Princeton annonce les Cérémonies qui doivent avoir lieu de septembre 1946 à juin 1947, pour la célébration du deuxième centenaire de la fondation de cette Université.

^(*) Voir dans mon livre précité de 1929 les données essentielles de la préparation des vaccins formolés, données que j'ai exposées à nouveau en mai 1930 devant l'Assemblée des Délégués à l'Office des Epizooties (t. III, pp. 949-950). C'est à cette occasion que, très loyalement, Waldmann a reconnu que ses travaux ne lui avaient point encore permis, comme les nôtres, d'immuniser les bovidés, mais qu'il allait reprendre ses recherches en utilisant nos propres indications. J'ai cette faiblesse et cette satisfaction de juger que nos vues ne lui furent pas inutiles.

⁽⁶⁾ MAURICE VALLEE, C. R. Soc. Biol., 239, 1945, p. 648. Mais je suis d'accord avec M. Ramon pour estimer que les termes d'anatoxines, anavirus, anavenins etc., doivent être réservés et employés dans le seul sens qu'il a précisé jadis.

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance une collection de tirages à part de Pietro Rondoni et divers, concernant des recherches de pathologie.

ALGÉBRE TOPOLOGIQUE. — Sur les espaces vectoriels localement compacts.

Note (†) de M. Jean Braconsier, présentée par M. Élic Cartan.

Dans cette Note nous déterminerons la structure des espaces rectoriels localement compacts (2) sur un corps localement compact non discret. On a tout d'abord le résultat suivant, qu'on démontre par récurrence sur n.

Theoreme 1. — Tout espace vectoriel topologique complet à un nombre fini n de dimensions sur un corps commutatif localement compact non discret k est isomorphe à l'espace vectoriel topologique k.

Si K désigne un corps commutatif localement compact totalement discontinu et non discret et si Λ est l'anneau des entiers (*) de K, on a le résultat suivant : si M est un Λ -module unitaire discret tel que $\lambda M = M$ pour tout $\lambda \in \Lambda^*$ (resp. compact régulier), M est somme directe (resp. produit) d'une famille de sous-modules isomorphes à K/Λ (resp. Λ). D'où le

THEOREME 2. — Si M est un A-module unitaire régulier localement compact, il existe un A-module topologique M_0 , contenu dans le produit local (^) d'une famille $(M_t)_{t\in I}$ de A-modules isomorphes à K (relativement aux sous-modules N_t des entiers de M_t) et un sous-module (ouvert) M' de M_0 isomorphe à M et contenant $\prod N_t$.

La puissance de l'ensemble d'indices I ne dépend d'ailleurs que de M; M_0 est déterminé à une isomorphie près par les propriétés précédentes (5). On en déduit que, si E est un espace vectoriel localement compact sur le corps K, E est isomorphe à un espace vectoriel topologique K''. En particulier, si K_1 est un corps non commutatif localement compact totalement discontinu et non discret, dont le centre est un sous-corps K (fermé, donc localement compact), K_1 , considéré comme espace vectoriel topologique sur K, est isomorphe à un K''; K_1 est ainsi une algèbre de rang fini m sur son centre K (6):

⁽¹⁾ Séance du 25 mars 1946.

⁽²⁾ Nous utilisons la terminologie et les notations de N. Bourbaki, Act. Scient. et Ind., 846. 858, 916 et 954. Voir aussi notre précédente Note, Comptes rendus, 222, 1946, p. 527. Dans les notes suivantes, cette Note sera désignée par MT.

⁽³⁾ Dans un corps localement compact totalement discontinu et non discret K, on dit que $x \in K$ est entier si l'ensemble $(x^k)_{k \in \mathbb{N}}$ est relativement compact. L'ensemble des entiers de K est un anneau d'intégrité ouvert compact $A \subset K$. Cf. N. Jacobson, American Journal of Mathematics, 58, 1936, p. 433,

^(*) Cf. J. Braconnier et J. Dieudonné, Comptes rendus, 218, 1944, pp. 577-579.

⁽⁵⁾ La démonstration de ce théorème est analogue à celle indiquée dans le cas où $K = Q_p$ [note (5)].

^{· (6)} Ce résultat a déjà été démontré, d'une autre manière, par N. Jacobson, op. cut.

D'autre part on montre facilement (7) que tout espace vectoriel (à gauche) localement compact sur un corps localement compact connexe k est isomorphe à un espace vectoriel topologique k_{s}^{n} . De ces remarques, on déduit le

De ce résultat et du théorème 1, on déduit le corollaire suivant :

Corollaire. — Pour qu'un espace vectoriel (à gauche) complet, sur un corps localement compact non discret K, soit localement compact, il faut et il suffit qu'il ait un nombre fini n de dimensions; dans ce cas, il est isomorphe à un espace vectoriel topologique K_s^n .

L'associé, et par suite le dual (*), d'un espace vectoriel localement compact K_n'' sur un corps localement compact non discret K est l'espace vectoriel localement compact K_n'' . Enfin on a le

Theoreme 4. — Si K est un corps localement compact non discret de rang $r(^{a})$ et si u est une transformation linéaire de l'espace vectoriel \mathbf{k}_{s}^{n} , dont le déterminant est $\hat{\sigma}(\mathbf{u})$, u est un homéomorphisme et son module est $|\hat{\sigma}(\mathbf{u})|^{r}$.

Les résultats précédents ne sont plus valables dans le cas des espaces vectoriels localement compacts sur un corps discret. Mais, alors qu'on connaît dans une large mesure la structure des espaces vectoriels localement compacts sur un corps de caractéristique $p \neq 0$, il semble que la structure des espaces vectoriels localement compacts (non discrets) sur un corps discret de caractéristique o soit assez complexe.

GÉOMÉTRIE ALGÉBRIQUE. — Sur certaines variétés algébriques à (n-2) dimensions de l'espace à n dimensions. Note de M. Roger Apéry, présentée par M. Élie Cartan.

Nous appellerons variété matricielle toute variété à (n-2) dimensions de l'espace E_n définie par l'annulation d'une matrice M à h lignes et à (h+1) colonnes

$$\mathbf{M} = \|\mathbf{A}_{ij}\|$$
, $(i = 1, ..., h), (j = 1, ..., h+1).$

Nous supposons que M ne s'annule sur aucune variété de dimension n-1 et, q fortiori, ne s'annule pas identiquement. On peut supposer par exemple que

⁽⁷⁾ Compte tenu du fait que le corps K est une algèbre de rang fini (1, 2 ou 4) sur le corps des réels; ce résultat est dù à S. Banach, Opérations linéaires, Varsovie, 1932.

⁽⁸⁾ Voir la fin de MT.

⁽⁹⁾ Pour la définition du module d'un automorphisme, voir J. Braconnier, Comptes rendus, 220, 1945, pp. 382-384. On dit qu'un corps localement compact non discret K est de rang r si, $\Delta(a)$ désignant le module de l'homothétie $x \to ax(a \in K^*)$ et |a| la norme de $a \in K$, on a $\Delta(a) = |a|^r$. Cette définition est équivalente à celle donnée, dans le cas des corps totalement discontinus non discrets, par N. Jacobson, op. eit.

le déterminant

$$\Delta = \begin{bmatrix} A_{11} & \dots & A_{4h} \\ \dots & \dots & \dots \\ A_{h1} & \dots & A_{hh} \end{bmatrix}$$

est un polynome non identiquement nul et non décomposé. Nous supposons de plus que les degrés $\delta(\Lambda_{ij})$ des polynomes homogènes Λ_{ij} sont tels que $\delta(\Lambda_{ij}) + \delta(\Lambda_{ij}) = \delta(\Lambda_{ij}) + \delta(\Lambda_{ij})$, de façon que tous les déterminants extraits de M soient homogènes.

Theoreme 1. — L'idéal \mathfrak{m} défini par les (h+1) déterminants d'ordre h extraits de \mathfrak{M} est un idéal non mixte.

Appelons m' l'idéal défini par l'intersection des composants primaires à (n-2) dimensions de m. Soit F une forme arbitraire de m'. On peut trouver une forme G qui n'appartienne à aucune variété de m' telle que F. $G \in m$. On peut choisir G de façon que l'idéal (G, Δ) soit premier. Par définition

$$F.G = \begin{bmatrix} \lambda_{11} & \dots & \lambda_{1h+1} \\ \dots & \dots & \dots \\ \lambda_{h1} & \dots & \lambda_{hh-1} \\ B_1 & \dots & B_{h+1} \end{bmatrix}.$$

Appelons $\Lambda_1, \ldots, \Lambda_h$ et Δ les coefficients de la dernière colonne du déterminant considéré. Quel que soit j, on peut écrire

$$(1) \qquad \qquad \Lambda_1 A_{1,j} + \ldots + \Lambda_h A_{h,j} + \Delta B_j \equiv 0 \pmod{G}.$$

Soit Δ_k le déterminant d'ordre h extrait de M par suppression de la k^{teme} colonne. En combinant les lignes de Δ_k , on voit que, quels que soient i et k,

$$\Lambda_i \Delta_k \equiv 0 \pmod{\Delta}, G$$
.

Comme l'idéal (Δ, G) est premier, ceci suppose que tous les Λ_i ou tous les Δ_k appartiennent à (Δ, G) . Si tous les Δ_k appartenaient à (Δ, G) , la matrice M s'annulerait sur une variété de dimension $n \to 1$, ce qui est contraire à l'hypothèse. Donc tous les Λ_i appartiennent à (Δ, G) et la relation (+) entraîne

$$B_j = \lambda_1 A_{1j} + \ldots + \lambda_k A_{kj} + G \cdot C_j,$$

$$F = \begin{vmatrix} A_{11} & \dots & A_{1,h+1} \\ \dots & \dots & \dots \\ A_{h1} & \dots & A_{h,h+1} \\ C_1 & \dots & C_j \end{vmatrix} \qquad F \in \mathfrak{m}, \qquad \text{d'où } \mathfrak{m} = \mathfrak{m'}, \qquad Q. \text{ E. d.}$$

THÉORÈME 2. — Toute variété à (n-2) dimensions obtenue par une chaîne (1) à partir d'une intersection complète est une variété matricielle.

⁽¹⁾ Cf. Dubreil, Act. Sc. Ind., 210, 1935, p. 23.

En effet, soit $V_1, V_2, ..., V_h$ la chaîne de variétés considérée. V_4 , intersection complète de Λ . B. s'obtient par annulation de la matrice Λ , B. Supposons démontré que V_{h-4} s'obtient par annulation d'une matrice

$$\mathbf{M}_{h-1} = \begin{bmatrix} \mathbf{A}_{1,1} & \dots & \mathbf{A}_{h,1} \\ \dots & \dots & \dots \\ \mathbf{A}_{1,h-1} & \dots & \mathbf{A}_{h,h-1} \end{bmatrix},$$

 V_h est l'intersection de deux formes passant par V_{h-4} . D'après le théorème 1, ces formes peuvent s'écrire

et V_h est donné par l'annulation de la matrice

$$\mathbf{M}_{h} = \begin{vmatrix} \mathbf{\hat{v}}_{1,1} & \dots & \mathbf{A}_{1,h+1} \\ \dots & \dots & \ddots \\ \mathbf{\hat{v}}_{h,1} & \dots & \mathbf{A}_{h,h+1} \end{vmatrix}.$$

On voit facilement que, réciproquement, toute variété matricielle est obtenue à partir d'une chaîne.

Une variété matricielle est de 1^{re} espèce ainsi que ses sections par une variété linéaire générale à plus de deux dimensions. Il suffit, pour s'en rendre compte, d'annuler une coordonnée ou plusieurs coordonnées et d'appliquer le théorème 1. Nous avons démontré par deux méthodes différentes dans des Notes antérieures (2), que toute courbe de 1^{re} espèce de l'espace E_3 est obtenue à partir d'une chaîne et par conséquent, d'après le théorème 2, est une courbe matricielle. Ce théorème ne s'étend pas aux variétés de 1^{re} espèce à n=2 dimensions de E_n . En effet, il faut aussi que les sections par des variétés linéaires soient de 1^{re} espèce, ce qui n'est pas le cas, par exemple, pour les variétés coniques dont la base est de 2^e espèce.

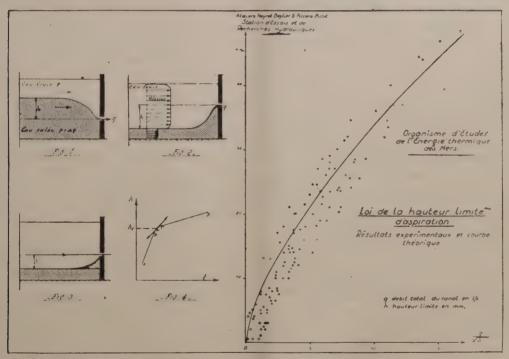
Les lieux géométriques courants dans l'espace ordinaire se présentent comme des courbes matricielles. On peut citer le lieu des points d'intersection des plans de trois faisceaux en correspondance homographique (cubique unicursale), le lieu des points de contact des plans tangents menés d'une droite à un faisceau de surfaces (quintique de genre 2 s'il s'agit de quadriques), le lieu des points doubles d'un réseau de surfaces (sextique de genre 3 pour les quadriques), le lieu des points dont les plans polaires par rapport à 5 quadriques concourent (décique genre 11).

⁽¹⁾ Comptes rendus, 220, 1945, p. 274; 221, 1945, p. 436.

IIYDRAULIQUE. — Sur la loi de la hauteur limite d'aspiration dans deux fluides de densités différentes. Note (1) de M. Paul Gariel, présentée par M. Albert Caquot.

Considérons, dans un canal vitré (°) alimenté, une couche d'eau salée de densité $\rho + \Delta \rho$, surmontée d'une couche d'eau douce de moindre densité ρ . L'interface est très nette et la diffusion ici négligeable. Aspirons à l'aval par une fente P tenant toute la largeur du canal : l'écoulement est plan. On distingue deux régimes différents suivant que, pour un débit donné, h est petit ou grand (fig. 1).

1° Pour h petit, les deux couches sont aspirées simultanément et la proportion d'eau salée dans le mélange aspiré est forte (fig. 1) ou faible (fig. 2). L'interface, qui a une forme variable, est, en général, très stable, surtout vers la fente, en dépit du fort gradient de vitesse observable à son voisinage (fig. 2).



2º Cessons d'alimenter (fig. 2) la couche d'eau salée : h augmente et paraît tendre vers une valeur constante. Alors apparaît au-dessous de la fente une zone à forte agitation tourbillonnaire où les deux couches se mélangent. Cette zone en forme de coin progresse vers l'amont (fig. 3), formant un courant rétro-

⁽¹⁾ Séance du 25 mars 1946.

⁽²⁾ Cf. Comptes rendus, 222, 1946, p. 720.

grade dans cette couche intermédiaire, tant par sa densité que par sa position. Elle est partiellement aspirée avec l'eau douce. Loin de la fente, l'interface reste très nette tant que la couche intermédiaire n'y est pas arrivée.

Dans les essais on n'alimente que la couche d'eau douce. On porte sur un graphique la valeur de h en fonction du temps (fig.1). La courbe obtenue présente deux parties AB et CD de pentes très différentes, raccordées par une portion à forte courbure BMC. La pente de la tangente à la courbe permet, connaissant la surface de la couche d'eau salée, de calculer la proportion d'eau salée dans le mélange et de placer ainsi sur la courbe le point M qui correspond à 1 % définissant la hauteur limite h_t .

La largeur de l'écoulement était de 0^m,30, le débit compris entre 0 et 3 l/sec et les densités 1,0050 à 1,150.

Si l'on néglige la très faible aspiration d'eau salée due à l'entraînement partiel de la couche intermédiaire, on peut dire qu'il existe une hauteur limite d'aspiration de la couche d'eau salée. Ceci s'observe d'une façon absolue avec des liquides non miscibles présentant une tension interfaciale. La définition de la hauteur limite d'aspiration est moins nette pour des liquides miscibles, aussi nous l'avons définie arbitrairement en prenant comme hauteur limite la valeur de h lorsqu'on n'aspire plus qu'une faible proportion d'eau salée 1 %. Cette hauteur doit être égale à peu de chose près à celle qu'on aurait avec deux liquides non miscibles.

La mesure de h n'est pas toujours facile en raison de phénomènes parasites : l'écoulement n'est pas bien plan (influence des parois); dès lors la hauteur limite n'est pas atteinte en même temps sur toute la longueur de la fente; l'interface peut s'animer de mouvements oscillatoires, vagues ou seiches, d'autant plus importants que le débit est plus fort et la différence des densités plus faible. La mesure de h en est affectée.

Nous avons porté tous les points expérimentaux sur un même graphique dont les coordonnées sont h_t et $Q/\sqrt{\Delta \rho}$; il se trouve qu'ils se groupent dans un espace réduit et encadrent assez bien une courbe d'équation

$$h_l = K \left(\frac{Q}{\sqrt{\Delta \rho}} \right)^{\frac{2}{3}}$$
.

Ceci se trouve conforme aux résultats théoriques dont la courbe représentative est précisément tracée sur la figure 5. La valeur de la constante K (qui contient g accélération de la pesanteur) est 7,29 avec les unités choisies : hauteur en millimètres débit en litres sec pour 30cm de largeur du canal.

L'étude théorique permet de retrouver ce résultat sous la forme

$$h = \mathrm{K}_1 \left(\mathrm{Q} \sqrt{\frac{\rho}{g \Delta \rho}} \right)^{2/3}$$

et de préciser la constante K.

La loi trouvée s'énonce donc : la hauteur limite d'aspiration d'une interface limitant deux couches de densité différente, en écoulement plan, est proportionnelle à la puissance 2/3 du rapport du débit aspiré à la racine carrée de la différence des densités des deux couches.

ASTRONOMIE. — Sur la comparaison des méthodes d'Olbers et Lagrange-Andoyer pour le calcul des orbites paraboliques et leur liaison avec d'autres méthodes. Note de M. Benjamin de Jekhowsky, présentée par M. Ernest Esclangon.

L'examen des méthodes dites indirectes pour le calcul des orbites paraboliques montre qu'en première approximation, elles aboutissent à des résultats identiques et ne diffèrent dans leur partie principale que par la manière de résoudre les équations fondamentales, à savoir, avec les notations de nos précédentes Notes (¹),

(1)
$$\begin{cases} \sum_{n=0}^{n-2} (-1)^n (l_n \rho_n - \mathbf{R}_n) g_{-3/2n(i\lambda-7/3)} = \mathbf{N} = 0 \\ (l = \lambda, \mu, \nu; \mathbf{R} = \mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z}; \mathbf{N} = \mathbf{U}, \mathbf{V}, \mathbf{W}). \end{cases}$$

Ces équations expriment que les trois positions de l'astre se trouvent dans le plan passant par le centre du Soleil, g_n étant des séries dépendant des intervalles de temps τ_n et de la distance héliocentrique r à l'époque t du milieu.

Dans la méthode d'Oppolzer, au lieu d'éliminer dans les équations (1) les distances géocentriques extrêmes ρ_1 et ρ_2 pour obtenir une équation donnant ρ_1 comme on le fait dans la méthode de Gauss et celles (2) qui en dérivent, on résout ces équations par rapport à ρ_1 et ρ_2 , tandis que dans la méthode d'Olbers on utilise une relation entre ρ_1 et ρ_2 se déduisant des équations (1) par l'élimination de ρ . Enfin, dans la méthode Lagrange-Andoyer, les mêmes équations sont résolues par rapport à ρ_1 et ρ_2 en prenant les quantités ρ_1 proportionnelles aux quantités ρ_2 arbitrairements choisies.

Dans ces méthodes la relation principale qui relie les deux distances géocentriques extrèmes se trouve affectée d'un terme complémentaire, sauf dans celle Lagrange-Andoyer, à condition, comme nous l'avons montré, de prendre les seconds termes du premier membre des équations (1) proportionnels aux quantités définies par les relations

(2)
$$\alpha = 1$$
, $\beta = \tan A_0$, $C = \beta \tan \varepsilon$,

⁽¹⁾ Comptes rendus, 215, 1942, p. 220, 219, 1944, pp. 605-607.

⁽²⁾ S. Merton M. A., Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 85, viii, 1925, p. 772.

 A_0 étant l'ascension droite du Soleil pour la date du milieu et ϵ étant l'obliquité de l'écliptique.

Il se trouve, en premier lieu, que l'emploi, pour chaque orbite, des constantes ainsi définies, fait disparaître le terme complémentaire, quelle que soit la méthode, de sorte qu'on obtient de prime abord, pour la quantité principale

$$(3) \qquad M = \frac{\tau_2}{\tau_1} \circ \epsilon,$$

des valeurs exactement égales entre elles et identiques à celles que l'on aurait obtenues par des calculs assez longs. Les déterminants qui interviennent dans le calcul de la quantité (3), à des facteurs constants près, sont les mêmes.

En second lieu, sans nuire à la précision de la méthode d'Olbers et de celles qui en dérivent, on peut réduire le nombre des équations servant à déterminer la distance géocentrique ρ_4 .

En effet, dans la méthode ci-dessus, le système principal, avec les notations usuelles, abstraction faite des deux relations connues qui relient r_1 et r_2 à φ_1 , s'écrit

(4)
$$P_1 \rho_1^2 + P_2 \rho_1 + P_3 - s^2 = 0; \qquad (r_1 + r_2 + s)^{\frac{3}{2}} - (r_1 + r_2 - s)^{\frac{3}{2}} = 6\tau.$$

Les observations étant rapprochées, la seconde relation de ce système (relation d'Euler), en nous limitant aux termes du premier ordre en

$$\eta = 2\tau (r_1 + r_2)^{-\frac{1}{2}},$$

donne, pour le carré de la corde s qui joint les deux positions extrêmes de l'astre,

$$s^2 = 4\tau^2(r_1 + r_2)^{-1}$$

de sorte que le système (4) devient

(4')
$$P_1 \rho_1^2 + P_2 \rho_1 + P_3 - 4\tau^2 (r_1 + r_2)^{-1} = 0.$$

Si maintenant dans cette équation on remplace r_4+r_2 par 2r, ρ_4 par ρ et que l'on prenne

(5)
$$P_1 = (\tau_2 a_1^{-1})^2 P_1', \quad P_2 = (\tau_2 \tau a_1^{-1}) P_2', \quad P_3 = (\tau^2) P_3';$$

a, étant un rapport de déterminants, on obtient l'équation principale de la méthode Lagrange-Andoyer, savoir

(6)
$$P'_{1} \rho^{2} + P'_{3} \rho + P'_{3} - 2r^{-1} = 0$$

et vice versa.

D'une façon générale on trouve que la première partie, qui est la plus importante des deux méthodes, donne des résultats identiques.

Toutes ces méthodes, appliquées au même exemple, nous ont conduit à une valeur de la quantité M, qui se trouve être exactement la même.

Quant à la méthode d'Olbers, ainsi modifiée, appliquée au calcul de l'orbite de la Comète 1913 a, elle nous a fourni comme écarts

Obs. — Calcul.
$$\begin{cases} \Delta \alpha \dots & 6. & 7. & 8. \\ \Delta \delta \dots & -o'', 15 & +o'', 02 & -o'', 32 \\ \Delta \delta \dots & -o'', 06 & -o'', 38 & -o'', 70 \end{cases}$$

et, comme éléments, un système qui est le plus voisin de celui obtenu pour l'orbite définitive de cette comète.

ACOUSTIQUE. — *Ultrasonoscopie*. Note de M. André Denier, présentée par M. René Leriche.

En dehors du domaine de la thérapeutique, où les ultrasons donnent des résultats heureux pour certains cas déterminés que j'ai particulièrement étudiés, il est intéressant d'utiliser les vibrations du quartz pour détecter et circonscrire une masse normale ou pathologique. Gohr et Wedekind ont fait à ce sujet des essais qui sont restés embryonnaires. La principale difficulté à vaincre, c'est de trouver un détecteur qui transforme les vibrations acoustiques en courant mesurable tout en éliminant l'émission propre du générateur de haute fréquence, qui couvre toute réception à cause de son voisinage immédiat et de la puissance d'émission.

Tous les amplificateurs connus amplifient plus la haute fréquence que le courant produit par le quartz lui-même. Tous les filtres de haute fréquence sont impuissants.

J'ai tourné la difficulté en acceptant le mal. La lame de quartz d'auscultation, qui est de même épaisseur que le quartz émetteur, est montée au bout d'un cylindre métallique dans lequel elle est sertie. Collée avec de l'arcanson, sur la face extérieure du quartz, une feuille d'aluminium de 2/100 de millimètre d'épaisseur est reliée à la masse. Sur la face interne une feuille d'aluminium d'épaisseur identique est reliée à un fil central de sortie isolé par des anneaux de micanite dans un conducteur métallique, souple, de large diamètre, relié à la terre.

Le conducteur central est amené à un oscillographe cathodique placé dans une cage de Faraday.

L'oscillographe comporte deux étages d'amplification; une fréquence harmonique est appliquée sur les plaques verticales et le fil central est relié aux plaques horizontales.

Le générateur d'ultrasons étant en marche, le spot lumineux de l'oscillographe donne une image de Lissajoux. Quand le quartz auscultateur est appliqué sur la région à examiner, l'image cathodique subit une déflexion en crochet, qui vient traduire visuellement le courant propre du quartz de réception sur le fond de haute fréquence. Cette déflexion est d'autant plus grande que le quartz récepteur absorbe plus d'énergie acoustique.

Muni de l'ultrasonoscope, on peut prospecter la direction et la zone où se propagent les ultrasons, car les fréquences acoustiques ne se propagent que dans un milieu de même densité. Par exemple, le projecteur étant appliqué sur la peau vaselinée au niveau du grand trochanter, les ultrasons sont perçus jusqu'à la malléole péronière, avec un centre plus marqué au niveau des condyles fémoraux. Appliqués sur une apophyse épineuse d'une vertèbre quelconque, ils sont décelés sur les crètes iliaques et sur le front. Mais ainsi on peut, mieux que par l'auscultation et la percussion, détecter la projection cutanée d'un viscère, projection du cœur, de la rate, du foie.

C'est en pathologie que la recherche se montre pleine d'intérêt. On peut délimiter avec une grande précision un organe anormal, une anomalie pathologique, un épanchement pleural suspendu dans une scissure, une masse intrapulmonaire ou intraabdominale; on peut différencier une tumeur dépendant du foie ou du rein ou rattacher une masse pédiculée à son organe d'origine etc., c'est là une nouvelle porte ouverte à l'examen clinique car, malgré tous les moyens d'investigation actuels, il reste encore des cas où le diagnostic reste incertain. L'ultrasonoscopie permettra d'en diminuer le nombre.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — Sur la constante d'attraction des molécules liquides à l'ébullition sous pression déterminée. Droites rectrices des liquides. Note (†) de M. Gabriel Duch.

Nous avons montré (2) que, à l'ébullition sous pression déterminée, les molécules liquides s'attirent deux à deux avec la distance des centres Di, et leur masse m, suivant la loi générale

$$\mathbf{F} = k^n m^2 \mathbf{D}_i^{-n}.$$

La constante d'attraction k avait pour expression

(16)
$$k = \left[\frac{1}{\Omega} \frac{\Lambda}{m^2} (2r)^{n+1}\right]^n.$$

En tenant compte du calibre [form. (5), loc. cit.] et de la masse M-N du granule,

$$k = \left(\frac{\Lambda}{\Omega}\right)^n \left[\left(\frac{M}{N}\right)^{n+5} \left(\frac{V^2}{D}\right)^{n+1} \right]^{\frac{1}{3n}},$$

relation où ne figurent que les variables fondamentales de la matière à l'état

⁽¹⁾ Séance du 25 février 1946.

⁽²⁾ Thèse de Doctorat, Paris, 1937.

liquide (tension superficielle A, densité absolue D, masse moléculaire M, exponentielle d'attraction n, influence de voisinage Ω [form. (13), loc. cit.] et nombre d'Avogadro N). Posons

(58)
$$k\Omega^{\frac{1}{n}} = \psi = f\left(\frac{1}{n}\right),$$

la relation (57) peut alors prendre la forme logarithmique (3):

(59)
$$\log \psi = \frac{1}{n} \log \left[\left(\frac{N}{M} \right)^{\frac{3}{8}} \left(\frac{\sqrt{2}}{D} \right)^{\frac{1}{8}} \Lambda \right] + \log \left(\frac{\sqrt{2}}{N} \frac{M}{D} \right)^{\frac{1}{8}}.$$

Ainsi $\log \psi$ serait fonction linéaire de 1/n. Dans ces conditions, les liquides doivent se grouper dans le plan des variables $\log \psi$, 1/n, suivant des droites, dites rectrices.

L'expérience doit nous permettre de caractériser les paramètres a et b de cette droite, d'équation

$$(60) \qquad \log \psi = a + \frac{1}{n} b.$$

En égalant les expressions (59) et (60) nous pourrons obtenir la valeur de n

(61)
$$n = \frac{\frac{5}{3}(\log N + \operatorname{colog} M) + \frac{1}{3}(\log \sqrt{2} + \operatorname{colog} D) + \log A - b}{\frac{1}{3}(\log N + \log D + \operatorname{colog} M + \operatorname{colog} \sqrt{2}) + a},$$

fixant ainsi sa valeur pour tous les groupes de liquides justiciables de la droite rectrice R.

Nous ne connaissions jusqu'ici pour déterminer l'exponentielle d'attraction d'un liquide donné que sa comparaison *mécanochimique*, avec un de ses homologues chimiques. Nous avons maintenant un moyen de plus, subordonné à la caractérisation de la rectrice à laquelle appartient le liquide donné; l'expérience nous donnera toutes les valeurs des variables fondamentales pour chiffrer n.

A une pression déterminée, toutes les rectrices des divers liquides de la chimie doivent former un réseau de droites. A chaque pression doit correspondre un réseau de droites différent, puisque n varie avec la température (4). Ainsi une rectrice à pression déterminée doit appartenir à une famille de droites limitées au domaine d'existence de l'état liquide.

(58 bis)
$$\psi = \left[\mathbf{A} \left[\left(\frac{\mathbf{M}}{\mathbf{N}} \right)^{n-3} \left(\frac{\sqrt{2}}{\mathbf{D}} \right)^{n+1} \right]^{\frac{1}{3}} \right]^{\frac{1}{n}}.$$

⁽³⁾ De la relation (57) on déduit plus simplement

^(*) Bull. Soc. franc. de Phys., 405, 1937.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — Relation simple entre les énergies dissipées par hystérésis et courants de Foucault dans un solide de révolution. Note (1) de M. Gustave Ribaud, présentée par M. Aimé Cotton.

Un solide ferromagnétique placé dans un champ de haute fréquence $H_0 \sin \omega t$ s'échauffe par hystérésis et par courants de Foucault. On peut se proposer de rechercher le lien entre les énergies dissipées par ces deux processus pour un corps de révolution dont l'axe oz coıncide avec la direction du champ. Nous envisagerons seulement le cas où la fréquence est assez élevée pour que l'épaisseur de peau soit faible; nous supposerons en outre le champ suffisamment petit pour que la perméabilité μ puisse être considérée comme constante. L'épaisseur de peau ε est donnée par la relation.

(1)
$$\varepsilon = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\rho}{\mu f}} \quad (\rho \text{ résistivité}; f, \text{ fréquence}).$$

Le cas d'un cylindre indéfini est particulièrement simple. Le champ H, dans l'épaisseur de la couche de peau, décroît en profondeur, à partir de la surface, suivant la loi exponentielle $H=H_0e^{-x/z}$; d'autre part la densité de courant à la profondeur x est donnée par la relation $4\pi\sigma=H/\varepsilon$. Dans un élément d'épaisseur dx et de hauteur unité (volume dV), l'énergie dW dissipée par courants de Foucault en une seconde peut s'écrire

(2)
$$dW = \rho \cdot \pi \, d\sigma^2 \, dx = \rho \, \frac{H^2}{16 \pi^2 \varepsilon^2} \, dV.$$

L'énergie dissipée par hystérésis, par unité de volume et par cycle, est, dans le volume considéré ci-dessus, égale à

$$\frac{1}{4\pi} \int \mathcal{O} d\mathbf{H} = \frac{\mu}{4\pi} \mathbf{H}^2 a,$$

a représentant l'aire du cycle pour H = 1. Dans l'élément dx, l'énergie dW dissipée par hystérésis en une seconde s'écrit, en tenant compte de la relation (1),

(3)
$$d\mathbf{W}' = \frac{d\mathbf{V} \cdot f}{4\pi} \mu \mathbf{H}^2 \alpha = \frac{d\mathbf{V}}{4\pi} \frac{\rho \mathbf{H}^2}{4\pi^2 \varepsilon^2} \alpha.$$

Les deux équations (2) et (3) fournissent immédiatement

$$\frac{dW'}{dW} = \frac{u}{\pi}.$$

Un second cas intéressant à étudier est celui d'un disque circulaire, dont l'axe est dirigé dans le sens du champ. On démontre aisément (2) que, dans le métal.

⁽¹⁾ Séance du 25 mars 1946.

⁽²⁾ G. RIBAUD, Comptes rendus, 222, 1946, p. 726.

seul le champ radial H_x a une valeur notable; le champ normal H_z est négligeable. Si l'on désigne par z la profondeur à partir de la surface, le champ radial dans un élément dx dz s'écrit $H_x = H_1 e^{-zz}$, et la densité de courant z s'exprime encore par la relation

$$4\pi\sigma = \frac{\Pi_x}{\varepsilon}$$

L'énergie dissipée par courants de Foucault dans cet élément s'écrit

(2^{bls})
$$dW = \rho \cdot 2\pi x \sigma^2 dx dz = \rho \frac{H_x^2}{16 \pi^2 \varepsilon^2} dV.$$

L'énergie d W' dissipée par hystérésis s'exprime encore par la formule (3) et la relation (4) subsiste.

Si l'on envisage maintenant un volume de révolution dont la génératrice en un point est oblique par rapport à l'axe, on démontre assez aisément que, dans l'épaisseur du métal, le champ normal est négligeable par rapport au champ tangentiel. L'application du théorème de Faraday et du théorème d'Ampère à un élément de longueur dl, dont la normale fait un angle θ avec l'axe, donne en effet, en appelant i la densité linéaire de courant dans l'élément et x le rayon

$$H_n = H_t \frac{\partial}{\partial x} \cos \theta$$
 (3) $H_t = 4\pi i$.

Le calcul de l'énergie dissipée par hystérésis dans l'épaisseur ε ne fait donc intervenir que le champ tangentiel, et le calcul, conduit comme ci-dessus, fournit encore la relation (4).

En résumé, si l'on considère un corps de révolution autour de la direction du champ, et si la fréquence est suffisante pour que l'épaisseur de peau soit petite par rapport aux dimensions du corps, pour les champs faibles, le rapport entre l'énergie dissipée par hystérésis et celle dissipée par courants de Foucault est indépendant de la forme du corps, il est égal au quotient par τ de l'aire du cycle B, H pour H = 1..

MESURES ÉLECTRIQUES. — Adaptation de la méthode de Maxwell-Wien à la comparaison précise des étalons d'inductance. Note (1) de MM. René Hérou et Miroslaw Romanowski, présentée par M. Albert Pérard.

Quelques Laboratoires nationaux ont cherché à déterminer une résistance en fonction d'un temps et d'une inductance (2). Cette dernière était fournie

⁽³⁾ Pour une sphère, H_n/H_t est égal à ε/R tang θ (R, rayon de la sphère).

⁽¹⁾ Séance du 11 mars 1946.

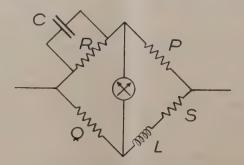
⁽²⁾ Ne sont envisagées dans la présente Note que les méthodes utilisant l'inductance propre (self).

par une bobine hélicoïdale, à simple couche, dont la valeur en henrys (10° u.é.m. C.G.S. d'inductance) était calculée à partir de ses dimensions géométriques. Les résultats obtenus dans différents pays présentent entre eux des écarts atteignant plusieurs cent-millièmes. La cause de ces écarts réside probablement dans le fait qu'une bobine, même construite avec le plus grand soin, est un appareil dont les dimensions sont difficiles à définir et à mesurer avec une haute précision.

L'intercomparaison directe des inductances des bobines ayant servi aux mesures pourrait fournir un renseignement sur l'origine des divergences, à condition qu'elle soit effectuée avec une précision suffisante (par exemple non inférieure au cent-millième).

Les valeurs très différentes des inductances que l'on aurait à comparer (³) exigent une méthode de mesure permettant l'obtention d'une précision élevée mème si le rapport des quantités à comparer est très éloigné de l'unité. Or les ponts elassiques pour la comparaison des inductances inégales, comportant des bras d'impédances différentes, sont le siège de déséquilibres parasites importants dont les effets ne peuvent être éliminés avec suffisamment de précision.

Avec les modifications présentées dans cette Note, la méthode du pont Maxwell-Wien (qui semble n'avoir jamais été suggérée ou expérimentée pour le but en question) nous paraît devoir remédier à ces inconvénients; par l'emploi d'un condensateur fixe elle permet en effet la comparaison de deux inductances, de valeurs même très différentes, les quatre bras du pont restant



toujours égaux entre eux. L'équation d'équilibre du pont proposé (4), après compensation des capacités et inductances résiduelles de ses bras par un équilibrage préliminaire, est (fig.)

$$L = CPQ$$
,

⁽³⁾ Par exemple l'inductance de la bobine du National Bureau of Standards de Washington (H. Curtis, G. Moon, M. Sparks, Journal of Research, octobre 1938, p. 404) est de 103 mH; l'inductance de la bobine du Laboratoire Central d'Électricité de Paris (R. Jouaust. M. Picard, R. Hérov, Bulletin de la Société Française des Électriciens, juillet 1938, p. 55) est de 18 mH.

^(*) R. Herov, Revue Générale d'Électricité, 53, décembre 1944, p. 293.

où P et Q désignent des résistances pures, C la capacité fixe et L l'inductance mesurée.

La comparaison de deux inductances est donc faite par l'équation

$$L_1:L_2=(P_1Q_1):(P_2Q_2),$$

où $P_1 \simeq Q_1$ et $P_2 \simeq Q_2$.

Dans un montage conçu en vue de l'obtention d'une précision maximum, P_1 , Q_1 , P_2 , Q_2 devraient être constituées par des résistances du type de celles qui sont utilisées dans les Laboratoires de haute précision, pour réaliser le passage de l'unité aux multiples. Elles seraient variables par échelons de 1 ohm. L'équilibre serait donc prédéterminé d'abord à 1 ohm près et achevé au moyen d'un dispositif spécial consistant en une résistance fixe de 100 ohms (σ) shuntée par un condensateur variable (K). Un tel ensemble, placé en série avec la bobine à mesurer, introduit un terme — $\sigma^2 K$, très petit, associé à L_1 (ou L_2), variable d'une façon continue et susceptible d'être facilement connu avec la précision nécessaire.

La méthode a été expérimentée d'abord avec une fréquence de 1000 p;s et ensuite avec 100 p;s. Bien que les appareils fussent du type industriel (sélectionnés bien entendu), nous avons obtenu, dans la comparaison d'une inductance à une inductance double, une précision approchant du cent-millième. Cette inductance, double était réalisée par l'addition de deux inductances sensiblement égales et rattachées à un étalon primaire de même valeur. Les résistances P₁, Q₁, P₂, Q₂ étaient des résistances fixes ajustées à des valeurs convenables avant les mesures. L'équilibrage du pont était obtenu au moyen du dispositif décrit plus haut, dont le fonctionnement s'est montré très satisfaisant.

Notre conclusion est qu'avec les perfectionnements matériels ci-dessus, on pourrait obtenir une précision sensiblement plus élevée et satisfaire ainsi pleinement aux exigences du problème que poserait la coordination internationale des étalons d'inductance.

ÉLECTROCHIMIE. — Détermination des constantes de dissociation des acides aminés seuls ou en mélange. Note (1) de M. Serge de Mende, présentée par M. Louis Hackspill.

Il a été signalé que les acides aminés en solution présentent des phénomènes d'association moléculaire. Le contrôle électrométrique de ce fait oblige à considérer des acides possédant des pK aussi éloignés que possible, ce qui, en général, est difficile à réaliser. C'est pourquoi il m'a paru intéressant de com-

⁽¹⁾ Séance du 18 mars 1946.

parer les propriétés électrométriques de l'asparagine et de la leucine à celles d'un mélange équimoléculaire de ces deux corps.

La mesure des constantes de dissociation a été faite par la méthode classique, aussi bien à l'électrode de verre qu'à l'électrode à hydrogène, à force ionique constante (sel neutre). Au point de demi-neutralisation d'un acide faible pH = pK.

Pour déterminer d'une façon plus précise la position du point d'équivalence, j'ai porté en abscisses non pas la quantité de soude ajoutée, mais le rapport $\alpha = N_{\text{comb}}/n_{\text{max}}$, N_{comb} désignant la quantité de soude effectivement combinée en équiv.-g/litre, n_{max} la quantité de soude correspondant à la fin du titrage

$$N_{comb} = N - \frac{[OH]}{f_{(OH-)}},$$

si N représente la soude ajoutée, [OH-] l'activité des ions OH- et $f_{(\text{off})}$ le coefficient d'activité de ces ions.

La valeur de f_{00} a été déterminée expérimentalement par addition de soude à un volume connu de Cl Na 0,1 M et mesure du pH, et trouvée égale à 0,93 dans les conditions de l'expérience.

Pour plus de certitude la constante k a été également calculée :

$$K_{constante\ vrate} = \frac{[\,R^{+}\,]\,[\,H^{+}\,]}{[\,RH\,]}; \qquad \qquad \label{eq:Kconstante}$$

si l'on néglige [H⁺] devant [OH⁻], ce qui est légitime pour pH>8, on obtient finalement

$$\frac{\mathrm{K}}{f_{(\mathrm{R}^{+})}} = \frac{\left[\,\mathrm{N} - (\,\mathrm{OH}^{-})\,\right] \left[\,\mathrm{H}^{+}\,\right]}{n_{\mathrm{max}} - \,\mathrm{N} + (\,\mathrm{OH}^{-})} = k_{\mathrm{constante apparente}}.$$

Dans cette formule le symbole () représente les concentrations. Les tableaux I et II résument les résultats expérimentaux et donnent la valeur de k pour chaque point de la courbe de titrage.

TABLEAU I. — Titrage de la leucine 0,01 M à 18ºC.

N.	pH.	[H+].	[OH-].	(OH-).	N _{comb} .	œ.	k.10-10.	pK.
0,0014	8,95	1,12.10-9	8,92.10-6	9,59.10-6	0,0014	0,14	1,78	9,75
0,0021	9,16	$6,92.10^{-10}$	1,45.10-	1,55.10-3	0,00209	0,209	1,81	9,74
0,0028	9,32	4,79.10-10	2,09.10-5	2,24:10-5	0,00278	0,278	1,83	9,74
0,0035	9,45	3,55.10-10	2,82.10-3	3,03.10-5	0,00345	0,345	1,88	9,73
0,0052	9,76	1,74.10-10	5,76.10-5	6,19.10-5	0,00514	0.514	1,83	9;74
0,0070	10,05	8,91.10-11	1,12.10-4	1,20.10	0,00688	· o,688	1,96	9,71
0,0094	10,65	2,24.10-11	4,47.10-4	4,80.10-4	0,00892	0,892	1,85	9,74

TABLEAU II. - Titrage de l'asparagine 0,01 M à 18°C.

N.	pH.	[H+]. ·	[OH-].	(OH-).	Neomb.	α	$k.10^{-9}$.	pK.
0,00176	8,15	7,08.10-9	1,41.10-6	1,51.10-6	-	0,076	1,50	8,82
0,00264	8,27	5,38.10 ⁻⁹	1,87.10-6	2,00.10-6	decid	0,264	1,51	8,82
0.00352	8,56	2,76.10-9	3,63.10-6	3,90.10-6	Waste	0,352	1,49	8,83
0,00440	8,71	1,95.10-9	5,13.10-6	5,51.10-6	·	0,440	1,52	$8,8_{2}$
0,00528	8,87	1,35.10-9	7,41.10-6	7,96.10-6	0,005279	0,528	1,50	8,82
0,00660	9,12	$-7,59.10^{-10}$	1,32.10-5	1,41.10-3	0,00658	0,658	1,47	8,83

Dans toute la zone de titrage, sauf pour les deux ou trois derniers points de chaque courbe, le pK calculé est bien constant et identique à la valeur trouvée en prenant le pH du point de demi-neutralisation. Dans les deux cas cette valeur est en bon accord avec celle donnée par les auteurs (²).

TABLEAU III. — Mélange 10 cm : leucine 0,01 M + 10 cm , asparagine 0,01 M à 18 °C.

N. :	· pH.	· [H+].	[OH ⁻].	(OH-).	N _{comb} ,	α.	k.10-9.	pK.
0,00088	7,89	1,29.10-8	7,76.10-7	8,34.10-7	, <u> </u>	0,088	1,24	8,91
0,00176	8,22	6,03.10-9	1,66.10-6	1,78.10-6	- ;	0,176	1,28	8,89
0,00264	8,59	$2,57.10^{-9}$	3,89.10-6	4,18.10-6	~_	0,264	0,92	9,04
0,00352	8,79	1,62.10-9	$6,17.10^{-6}$	$6,63.10^{-6}$	- ,	0,352	0,88	9,06
0,00420	9,00	1.10-9	1,0 .10-5	1,07.10-8	0,00419	0,419	0,72	9,14
0,00527	9,20	6,31.10-10	1,59.10 *	1,70.10	0,00525	$\alpha, 525$	0,70	9, 15
0,00660	9,46	$3,47.10^{-10}$	2,88.10-	. 3,09.10-5	0,00657	0,657	0,66	9,18
0,00875	10,19	$6,46.10^{-11}$	1,55.10 3	1,66.10 -	0,00858	0,858	-0.39	9,40
0,00967	10,52	$3,02.10^{-11}$	3,32.10 4	3,56.10-1	0,00931	0,931	0.49	9,39
0,01011	10,78	1,66.10 ⁻¹¹	6,03.10-1	6,49.10-	0,00946	0,946	0,29	9,54

La variation constante de K, dans l'hypothèse d'un composé simple, montre que la formule utilisée pour le calcul de K ne peut pas s'appliquer. Il n'y a donc pas formation d'un composé nouveau et le mélange ne présente pas une constante de dissociation unique. On ne peut en aucun cas considérer le pH du point de demi-neutralisation comme étant un pK; toutefois il faut remarquer que sa valeur est égale à la moyenne arithmétique des pK de chacun des constituants du mélange, ce qui est bien conforme à la théorie du titrage de deux acides faibles, aminés ou non, établie par H. Simms (3).

ÉLECTROCHIMIE. — Recherches sur le mécanisme de l'Électrolyse. Étude des coefficients de transfert d'énergie. Note (1) de M. MAURICE BONNEMAY, présentée par M. Louis Hackspill.

La formule de R. Audubert, reliant la densité de courant à la surtension

(1)
$$\mathcal{J} = \Lambda e^{-\frac{W}{RT}} e^{\frac{\alpha F z \eta}{RT}} \Big(I - e^{-\frac{(\alpha + \beta) z F \eta}{RT}} \Big),$$

⁽²⁾ SCHMIDT, Journ. Biol. Chem., 90, 1931, p. 161; CANNAN, Biochem. J., 24, 1930, p. 945.

⁽³⁾ J. Am. Chem. Soc., 48, 1926, p. 1289.

⁽¹⁾ Séance du 18 mars 1946.

fait intervenir deux constantes α et β qui sont les coefficients de transfert d'énergie se rapportant respectivement à l'ion déchargé et à l'ion solvaté. Les autres symboles ont les significations suivantes :

1, constante; W, énergie d'activation du processus de décharge; F, le Faraday; z, valence; η, surtension; R, constante des gaz parfaits; T, température.

La considération des courbes énergie potentielle-distance des complexes (électrode ion déchargé) et (électrode ion solvaté) permet, moyennant une hypothèse simplificatrice, d'exprimer a et β en fonction des pentes de ces courbes à leur point d'intersection I. L'hypothèse est la suivante :

Quand l'un des deux complexes précités subit une variation d'énergie, la courbe correspondante subit une translation parallèle à l'axe des énergies, d'amplitude égale à la variation d'énergie mise en jeu.

Dans ces conditions, on voit que, lorsque le système (électrode ion solvaté) subit la variation d'énergie ΔE , l'énergie d'activation de décharge est diminuée de $\alpha \Delta F$; $\alpha < \tau$ (voir la figure : la variation fait passer la courbe 2 en 2'), par contre l'énergie d'ionisation W' est augmentée de $\beta \Delta E$. Il a été montré que l'on a, à la limite,

$$(2) \qquad \qquad \alpha + \beta = 1.$$

On peut facilement exprimer α et β en fonction des pentes des courbes au point I; en considérant une variation ΔE infiniment petite; on calcule en effet le déplacement du point I : 1° en fonction des pentes des courbes (1) et (2) en I; 2° en fonction de α et en égalant, on trouve

$$\alpha = 1 - \frac{1}{\psi_i},$$

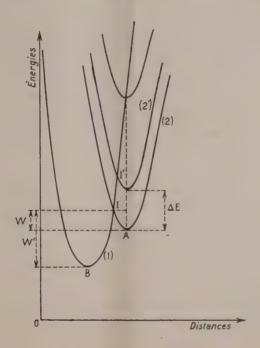
$$\beta = \frac{1}{1 - \frac{\psi_1}{f_1}},$$

 f_1^* et ψ_1^* exprimant respectivement les dérivées en 1 des fonctions représentant les courbes (1) et (2). Ces résultats permettent d'expliquer certains faits expérimentaux non interprétés par la formule (1), dans laquelle on suppose α et β constants:

1° On voit que α et β ne sont pas, en général, des constantes. Quand on observe pour ces grandeurs des valeurs fixes dans un certain domaine, c'est que le quotient ψ_1'/f_1' reste fixe en raison de la forme des courbes (1) et (2); mais l'examen de la figure indique que, lorsqu'on opère dans des domaines de surtension tels que le point I est voisin du minimum A, pour lequel $\psi_1' \rightarrow 0$, $\psi_1'/f_1' \rightarrow 0$, on doit donc s'attendre à ce que la pente de la courbe surtension-courant, qui, pour des valeurs suffisantes de η , est proportionnelle à α , tende

vers zéro quand γ devient grand. C'est bien ce que l'on observe expérimentalement.

2º En fait on voit que, lorsqu'on pousse l'expérience jusqu'à de grandes densités de courant, la courbe expérimentale se redresse brusquement, après



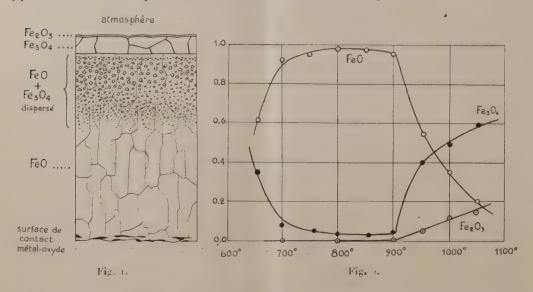
s'être infléchie, et que sa pente tend-vers l'infini pour une valeur donnée de η . Ce dernier phénomène s'explique très simplement en considérant les courbes énergie-distance.

En effet, quand le point A, minimum de la courbe (2) vient se placer, par suite de l'activation due à la différence de potentiel électrode-solution sur la courbe (1), l'énergie d'activation de décharge W devient nulle et tous les ions peuvent se décharger; alors la surtension n'augmente plus avec la densité de courant.

En résumé, la considération des courbes énergie potentielle-distance permet de rendre complètement compte de l'allure des courbes de surtension expérimentalement observées, alors que la formule (1), dans laquelle on suppose α et β constants, ne rend compte que de la première partie de ces courbes.

CHIMIE MINÉRALE. — Nouvelles recherches par la méthode micrographique sur l'oxydation du fer aux températures élevées. Note (1) de M. Jacques Bénard et M¹⁰ Odile Coquelle, présentée par M. Paul Lebeau.

Dans un travail publié par l'un de nous avec M. G. Chaudron et M^{me} A. Michel (²), l'analyse thermomagnétique et les rayons X nous avaient permis d'établir l'influence prépondérante de la diffusion du fer sur la constitution des pellicules d'oxydes formées à la surface de ce métal. Nous nous proposons de montrer que l'examen micrographique, pratiqué sur des sections polies de ces pellicules, confirme les conclusions précédentes et apporte en outre des précisions sur le mécanisme de l'oxydation.



A la température de 900°, on observe (fig. 1), en partant de la surface externe :

1° une couche de Fe₂O₃ extrêmement mince;

2° une couche de Fe₃O₄ plus épaisse que la précédente et parfaitement continue;

3° une couche de FeO en contact avec le métal, dont l'épaisseur représente environ les 9/10 de l'ensemble de la pellicule, et constituée par de grands cristaux de forme fréquemment basaltique. Elle est le siège, à sa partie supérieure, d'une précipitation de Fe₃O, dispersé provenant de la sursaturation de FeO par l'oxygène.

Lorsque la pellicule est soustraite à l'influence de la diffusion du fer, soit

⁽¹⁾ Séance du 25 mars 1946.

⁽²⁾ Michel, Bénard et Chaudron, Bull. Soc. Chim. France, 10, 1943, p. 1.

par un décollement provoqué au cours de sa formation, soit par la disparition du métal sous-jacent à la suite d'une oxydation prolongée, les oxydes $\operatorname{Fe}_2\operatorname{O}_3$ et $\operatorname{Fe}_3\operatorname{O}_4$ se développent très rapidement aux dépens de FeO. En particulier, un refroidissement passager suffit pour créer au contact métal-oxyde une discontinuité qui modifie le processus d'oxydation ultérieur. C'est pour cette raison que les pellicules formées à température variable, dont l'étude a été faite récemment par Belaïew (³), sont constituées presque exclusivement par l'oxyde $\operatorname{Fe}_2\operatorname{O}_3$.

Lorsqu'on modifie la température d'oxydation, on retrouve les mêmes constituants qu'à 900°, mais en proportion différente. Nous avons figuré sur un graphique (fig. 2) les variations des épaisseurs relatives des trois couches fondamentales (Fe₂ O₃, Fe₃ O₄, Fe O) en fonction de la température, pour une durée d'oxydation de 5 heures. Ce graphique présente deux particularités :

1° Au voisinage de 900°, les trois courbes présentent un brusque changement d'allure. Les oxydes $\operatorname{Fe_2O_3}$ et $\operatorname{Fe_3O_4}$, qui ne représentaient à 900° et au-dessous qu'une faible proportion de l'épaisseur de la pellicule, se développent rapidement aux dépens de FeO . Ce changement de structure est dù à un ralentissement de la diffusion du fer, en relation avec la transformation $\alpha > \gamma$ à 910°. On doit donc admettre que le passage du fer à la surface de contact fer $\alpha - \operatorname{FeO}$ est plus facile qu'à la surface de contact fer $\gamma - \operatorname{FeO}$.

2º Au-dessous de 750º, l'oxyde Fe₃O₄ se développe également, mais cette fois progressivement aux dépens de FeO qui est envahi par le précipité. Le ralentissement de la diffusion du fer, qui en est la cause, n'est pas dù dans ce cas à la nature du contact métal-oxyde, mais à la diminution de la solubilité du fer dans FeO, établie par l'un de nous antérieurement (¹). La migration des atomes de fer dans le réseau de l'oxyde est en effet subordonnée à l'existence d'un domaine de solubilité, et d'autant plus facile que celui-ci est plus étendu.

La méthode micrographique permet d'autre part de tracer des courbes de croissance des différents constituants à température constante.

CHIMIE THÉORIQUE. — Sur l'influence des éléments hétérocycliques et des substituants (cas du méthyle) en mésomérie. Note (1) de M. RAYMOND DAUDEL.

Hückel (2) puis Pauling (3) ont étudié ces questions du point de vue de la méthode des orbites électroniques. Ce dernier introduisant des grandeurs,

^(*) Bull. Soc. Française Minéralogie, 64, 1942, p. 200.

⁽¹⁾ Benard, Comptes rendus, 205, 1937, p. 912.

⁽¹⁾ Séance du 28 janvier 1946.

⁽²⁾ Z. Physik, 72, 1931, p. 310.

⁽³⁾ WHELAND et Pauling, Journal of the Américan Chemical Society, 37, 1935, p. 2086.

G. R., 1946, 1° Semestre. (T. 222, N. 14.)

53

d'ailleurs arbitraires, pour représenter l'effet perturbateur, a pu obtenir quelques résultats quantitatifs. M^{me} Pullman (*) a proposé, en utilisant des bases analogues, un procédé de calcul semi-empirique du diagramme des corps substitués ou hétérocycliques à l'aide de la méthode de la mésomérie.

Nous voulons ici proposer:

1° une hypothèse simple qui permet d'évaluer quantitativement le rôle des éléments hétérocycliques ou des substituants simples à l'aide de la méthode de la mésomérie;

2º une théorie de l'effet orientateur du méthyle.

Exemple de la pyridine. — La pyridine peut être représentée à l'aide des formules électromères suivantes :

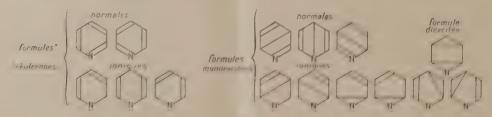


Fig. 1.

Nous négligerons la formule diexcitée et nous supposerons que dans chaque famille de formules le rapport entre le poids total des formules ioniques et celui des formules normales égale le rapport entre le poids des formules hétéropolaires et celui des formules homopolaires dans le cas de l'azote simplement trilié au carbone. La méthode de Pauling (*) donne, pour ce dernier rapport, la valeur 0,22. En construisant un diagramme dont les zones sont définies comme limitant des domaines qui engloberaient des charges toutes égales dans la représentation d'un cycle purement éthylénique, on obtient la figure suivante :

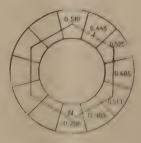


Fig. 2.

Les charges au voisinage des sommets sont : 0,510 en para; 0,513 en ortho; 0,525 en méta.

^(*) Comptes rendus, 222, 1946, p. 392.

^(*) The nature of chemical bond, p. 69.

On voit que les sommets méta sont les plus chargés. Ils devront être les plus réactifs. L'azote oriente donc ici en méta. Notons que la charge des régions méta est ici à peu près égale à celle d'une région benzénique. On doit donc s'attendre, de la part de la pyridine, à une réactivité assez voisine de celle du benzène. C'est bien ce que l'expérience nous a appris.

Exemple du toluène. — Le cas du toluène nous montrera comment on peut étudier l'action du méthyle sur la mésomérie d'un corps. Pauling (°) a remarqué que l'effet du méthyle était, dans le cas du toluène, contraire à ce que l'on pouvait attendre et a pensé que cela était sans doute dù à un effet de résonance. On peut trouver cet effet de résonance en admettant que le méthyle est comparable à une triple fiaison (°), ce qui est un peu le point de vue de Mulliken (*). Voici alors les principales formules mésomères qu'il convient d'adopter :

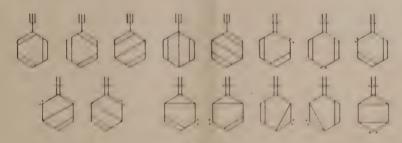


Fig. 3.

Elles rendent effectivement compte de l'effet orientateur du méthyle en ortho et en para, dans le cas considéré.

CHIMIE THÉORIQUE. — Introduction de l'interaction entre liaison dans les diagrammes moléculaires en chimie minérale. Note (4) de M^{me} Pascaline Daidel.

Nous avons montré (²) comment il est possible de construire en chimie minérale des diagrammes moléculaires analogues à ceux que construisent en chimie organique R. Daudel et A. Pullman (³). Nous avons négligé dans ces diagrammes l'interaction entre les différentes liaisons aboutissant à un même atome. On peut introduire de façon approchée cette interaction. Nous montrerons comment on peut y aboutir sur un exemple. Sans interaction, le

⁽⁶⁾ Ibid., note de la page 150.

⁽⁷⁾ Cette idée m'est venue à la suite d'une conversation avec M. Magat.

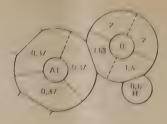
^(*) Journal of the American Chemical Society, 63, 1941, pp. 41 et 1770.

⁽¹⁾ Séance du 28 janvier 1946.

⁽¹⁾ P. Daudre et R. Daudre, Comptex rendus, 222, 1946, p. 738.

^(*) Comptes rendus, 222, 1946, p. 663.

diagramme de la molécule Al(OII), s'écrit:



Remarquons que, vu de l'un des atomes d'oxygène, l'aluminium apparaît alors comme un ion $\Lambda 1^{(200.63)}$, soit encore $\Lambda 1^{(4.26)}$.

Par analogie à ce qu'admet Pauling, pour l'ion N⁺, nous pouvons admettre que l'électronégativité de Al. ¹⁻²⁶ dépasse celle de Al de la quantité 0,3 - 1,26. L'électronégativité de Al. ¹⁻²⁶ peut donc être prise égale à 1,86 environ.

De même l'oxygène, vu de l'aluminium, apparaît comme un ion O "", a d'électronégativité.

$$3,5 - (0,3 \times 0,4) = 3,38.$$

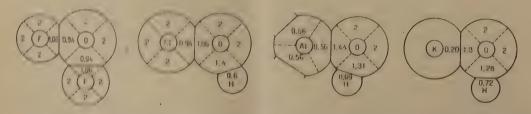
Finalement, chaque liaison Al O voit, sous l'influence de l'interaction des deux autres liaisons Al-O et sous l'influence des liaisons OH, son caractère d'hétéropolarité s'abaisser à 0,44.

L'oxygène, vu de l'hydrogène, apparaît comme un ion O *** d'électronégativité approximativement égale à 3,32, et la liaison OH voit son caractère d'hétéropolarité s'abaisser à 0,31.

On pourrait pousser plus loin ce calcul d'approximation par itérations successives. Nous ne pensons pas qu'il soit raisonnable de dépasser l'approximation 1, étant donné le peu de précision que l'on peut espérer, en général, de la méthode même des diagrammes moléculaires.

On voit cependant déjà que l'interaction entre liaisons ne fera que diminuer le caractère d'hétéropolarité des liaisons et nous retrouvons (*) encore, d'une nouvelle façon, le fait que la covalaffinité d'un élément doit croître avec sa valence.

Nous donnous ci après les diagrammes relatifs à F₂O, CIOH, Al(OH)₃, KOH, compte tenu de l'interaction.



On remarque que dans F₂O, les électrons de liaison sont bien déplacés du

^(*) R. DAUDRE et P. Salzkbo, Comptes rendus, 218, 1944, p. 972

côté fluor et que ce fait vient quantitativement confirmer les hypothèses que nous avons formulées pour démontrer que ce composé ne peut être un anhydride (5).

Dans les autres composés, le déplacement électronique s'effectue du côté de l'oxygène.

En symbolisant par $M(OH)_n$ ces composés, nous pouvons former le tableau suivant :

Poi	Poids des formules hétéropolaires pour la liaison	
Composé.	MO.	ОН
СЮН	0,06	0,40
Al(OH)3	0,44	0,31
КОН	0,80	0,28

On voit que, de ClOH à KOH, le caractère hétéropolaire de la liaison MO croît, tandis que celui de la liaison OH décroît.

Pour ClOH, c'est la liaison OH qui est de beaucoup la plus hétéropolaire. On comprend donc que ce soit elle qui se brise et que, par conséquent, ClOH soit un oxacide.

Pour KOH, c'est le contraire et l'on comprend que cette molécule soit une base.

Al(OH)₃ présente des liaisons MO et OH ayant à peu près même caractère hétéropolaire, ce qui semble en bon accord avec ses propriétés amphotères.

Ce que nous voulons retenir de ces faits, c'est qu'il semble que, de l'étude statique effectuée dans le vide, d'une molécule donnée, on pourra tirer d'intéressantes conclusions quant à son comportement dans l'eau.

CHIMIE ORGANIQUE. — De l'action comparée des lithiens et des magnésiens sur les cétones. Note de MM. Gustave Vavon et Henri Colin, présentée par M. Marcel Delépine.

Si l'action normale des magnésiens sur les cétones conduit aux alcools tertiaires, il existe cependant des cas où la réaction prend un autre cours et donne comme produit principal, l'alcool secondaire formé par l'hydrogénation de la cétone. Ceci se produit en particulier lorsque l'alcool tertiaire envisagé présente un fort encombrement stérique au voisinage de la fonction et que le magnésien peut perdre HMgX et donner un carbure éthylénique. C'est le cas du magnésien de l'iodure d'isopropyle, du bromure d'isobutyle opposés à la cyclohexanone (¹), de celui du bromure de cyclohexyle avec la benzophénone

⁽⁵⁾ R. DAUDEL et P. SALZEDO, Revue Scientifique, nº 3228, janvier 1944, p. 35 à 38.

⁽¹⁾ Bull. Soc. Chim., 3º série, 33, 1905, p. 74; Comptes rendus, 141, 1905, p. 298.

et la dicyclohexylcétone, de celui du chlorure et du bromure d'isopropyle (2), du chlorure de pseudobutyle avec la diisopropylcétone (3).

Nous avons pensé que ces alcools tertiaires, presque inaccessibles par les magnésiens, le seraient peut-être plus facilement par les lithiens et ceci pour deux raisons : 1º l'encombrement dans le produit d'addition à former est moindre pour le lithien, Li étant plus petit que le groupe Mg X; 2º la réactivité des lithiens est supérieure à celle des magnésiens, comme le montre en particulier leur action sur le gaz carbonique : avec le magnésien la réaction s'arrête à l'acide, tandis qu'avec le lithien elle se poursuit jusqu'à la cétone par addition de 2^{mol} de lithien sur une de CO².

Ces prévisions se sont réalisées; mais nous avons été devancés dans cette voie par Young et Robert (*), qui ont obtenu par les lithiens certains alcools tertiaires, dont le triisopropylcarbinol cité ci-dessous. Aussi, bien que notre étude soit inachevée, donnons-nous dès maintenant les résultats obtenus sur quatre couples choisis parmi ceux qui ont été cités plus haut : lithiens isopropylique et pseudobutylique sur la diisopropyleétone, lithiens isopropylique et isobutylique sur la cyclohexanone.

Les rendements ont été quasi constants, 50 à 58 % en produit distillant, après deux rectifications, sur 2 degrés.

Résultats. — Les préparations sont faites sous azote dans l'éther de pétrole 30-45°. Les deux réactifs sont employés en quantité équimoléculaire, le lithien étant au préalable titré avec l'acide sulfurique.

I. Lithien isopropylique et diisopropyleétone (0,165 mol). — Triisopropylearbinol $(C_{10}H_{22}O)$ 138,5; \dot{E}_{13} 77-79°; Rdt 53%; d_{10} 0,8616; n_{10}^{10} 1,4478; R_{m} , trouvé 49,06; calculé 49,92.

Analyse. – Trouvé %C 75,74; H 13,70; calculé C 75,95; H 13,92. Young et Robert (*) donnent \dot{E}_{50} 106-108°; n_0^{20} 1,4476; d_{20} 0,874.

Diisopropylpseudo-II. Lithien pseudobutylique et diisopropyléétone (0,17 mol). butylearbinol $(C_{11}H_{23}O)^{-1}6^{2}$, E_{10} 88.5-91°; Rdt 58%; d_{19} 0.870; n_{1}^{19} 1,4560; R_{m} trouvé 53,72; calculé 54,54.

Analyse. — Trouvé %C 76,24; H 14,49; calculé C 76,74; H 13,95.

Cet alcool a été obtenu par Bartlett et Schneider (*) par le dérivé organosodique avec un rendement de 5, 7 %, E_{27} 103-104°; n_0^{20} 1, 4559.

III. Lithien isopropylique et cyclohexanone (o, 14 mol). - Isopropyleyclohexanol (C₉H₄₈O) 9⁸, 9; È₁₀ 76-79°; Rdt 50 %; d₁₀ 0,928; n₁¹⁰ 1,4683; R. M. trouvé 42,57 %; calculé 43, 10.

Avec le magnésien et la cyclohexanone, Sabatier et Maillie n'ont obtenu que le cyclohexanol (1). Auvers et Ellinger, par contre, ont obtenu l'alcool tertiaire, mais n'indiquent pas le rendement (6), \dot{E}_{754} 1760; $n_D^{1.5,5}$ 1, 4642.

⁽²⁾ STAS, Bull. Soc. Chim. Belge, 34, 1925, p, 188; 35, 1926, p. 379.

⁽³⁾ CONANT et BLATT, J. Am. Chem. Soc., 51, 1929, p. 1227.

^(*) J. Am. Chem. Soc., 66, 1944, p. 1444.

⁽⁵⁾ Am. Chem. Soc., 67, 1945, p. 141.

⁽⁶⁾ Ann. (Chem., 387, 1912, p. 283.

IV. Lithien isobutylique et cyclohexanone (0, 16 mol). — Isobutylcyclohexanol ($C_{10}H_{20}O$) 12^g , 5; \acute{E}_{10} 90^o - $\acute{9}1^o$; Rdt. 50 %; d_{19} 0, 909; n_0^{19} 1, 4644; R. M. trouvé 47, 36; calculé 47, 72.

Analyse. - Trouvé % C 77, 13; H 12, 76, calculé C 76, 92; H 12, 82.

Sabatier et Mailhe (1), par les magnésiens, n'ont obtenu que des rendements de 10 % en alcool tertiaire.

Afin de vérifier qu'il n'y a pas eu d'isomérisation pendant la condensation et que les alcools ci-dessus sont bien des alcools tertiaires, nous avons étudié leur facilité de déshydratation par l'acide sulfurique et d'oxydation par l'acide chromique en suivant les techniques données par l'un de nous avec Barbier (7) et Zaremba (8).

Déshydratation. — Temps pour 30 % de la réaction à 60% (mélange de poids égaux d'alcool et d'oxyde de butyle avec 3 % d'acide sulfurique): triisopropylcarbinol, 29 min.; pseudobutylcarbinol, 30 min.; isopropylcyclohexanol, 80 min.; isobutylcyclohexanol, 55 min.

L'alcool secondaire, le n-dibutylcarbinol, dans les mêmes conditions, n'a rien donné de mesurable au bout de 168 heures.

Oxydation. — Elle est faite par l'acide chromique dans l'acide acétique aqueux à 75 % (température 30°; concentration N/200 pour l'alcool et Cr₂O₆). Temps pour 25 % de la réaction : triisopropylcarbinol, 800 min.; pseudobutyl-diisopropylcarbinol, 1000 min.; isopropylcyclohexanol, 900 min.; pseudobutyl-cyclohexanol, 873 min. Le temps correspondant est de 35 minutes pour le n-dibutylcarbinol.

Ces résultats, joints aux précédents [(7) et (8)], montrent que les alcools obtenus par les lithiens sont bien des alcools tertiaires.

Nous poursuivons cette étude sur l'action des lithiens avec les cétones et les éthers-sels.

CHIMIE ORGANIQUE. — Préparation de composés hydrofuranniques.

Note (1) de MM. Jean Colonge et Pierre Garnier, présentée par M. Marcel Delépine.

En traitant le dibromo-3.4 butanol-1, en solution éthérée, par la potasse, H. Pariselle (2) a obtenu le bromo-4 tétrahydrofuranne.

Récemment Ou Kiun-Houo (³) a appliqué la même réaction aux alcools secondaires dibromés du type R.CHOH.CH₂.CHBr.CH₂Br; les rendements en alcoyl-2 bromo-4 tétrahydrofurannes sont mauvais.

⁽⁷⁾ VAVON et BARBIER, Bull. Soc. Chim., 4e série, 49, 1931, p. 567.

⁽⁸⁾ VAVON et ZAREMBA, Bull. Soc. Chim., 49, 1931, p. 1853.

⁽¹⁾ Séance du 25 mars 1946.

⁽²⁾ Ann. de Chim., 24, 1911, p. 370.

⁽³⁾ Ann. de Chim, 13, 19/10, p. 230.

Les dialcoylallylcarbinols et, par suite, les alcools tertiaires dibromés du type I, peuvent être aisément préparés; nous avons donc essayé d'appliquer à ces derniers l'action de la potasse; comme avec les alcools secondaires précédents, nous n'avons obtenu que des rendements extrêmement faibles en dialcoyl-2.2 bromo-4 tétrahydrofurannes (II), mais, en substituant la quinoléine à la potasse, la réaction est d'une exécution simple et rapide et donne des rendements de 50 % de la théorie. L'emploi de la quinoléine permet d'opérer en milieu homogène et évite la formation d'eau qui provoque des réactions secondaires.

Les dialcoyl-2-2 bromo-4 tétrahydrofurannes sont des liquides très réfringents, légèrement lacrymogènes; ils perdent une molécule d'acide bromhydrique par distillation sur potasse caustique et conduisent, avec des rendements de 60% de la théorie, aux dialcoyl-2-2 dihydro-2-4 furannes (III) qui sont des liquides très volatils, d'odeur éthérée, fixant le brome.

Par hydrogénation catalytique sur nickel Raney, en solution aqueuse ou hydrométhylalcoolique, à la température et à la pression ordinaires, les dialcoyldihydrofurannes précédents sont transformés en dialcoyl-2-2 tétrahydrofurannes bouillant environ 10° plus haut (rendement 50 à 70% de la théorie).

Tous ces composés hydrofuranniques donnent des colorations avec le copeau de sapin humecté d'acide chlorhydrique selon la technique indiquée par Reichstein (4); la plupart donnent une coloration violet permanganate.

Diméthyl-2.2 bromo-4 tétrahydrofuranne. É₁₁51°; d_4^{15} 1,326; n_0^{15} 1,4704; R. M. obs. 37,6; R. M. calc. 37,1.

Methyl-2 éthyl-2 bromo-4 tétrahydrofuranne. É₁₁ 66°; d_A^{15} 1,303; n_D^{45} 1,4761; R. M. obs. 41,7; R. M. calc. 41,7.

Diéthyl-2.2 bromo-4 tétrahydrofuranne. É₁₁ 82°; d_4^{45} 1,275; n_b^{45} 1,4794; R. M. obs. 46,07; R. M. cale. 46,3.

Diméthyl-2.2 dihydro-2.4 furanne. É 84°; d_4^{17} 0,854; n_b^{47} 1,4155; R. M. obs. 28,6; R. M. calc. 28,8.

Méthyl-2 éthyl-2 dihydro-2. $\frac{1}{4}$ furanne. É 108°; d_4^{15} 0,867; n_6^{15} 1,4276; R. M. obs. 33,2; R. M. calc. 33,5.

Diéthyl-2.2 dihydro-2.4 furanne. É 135°; d_{3}^{15} 0,876; n_{0}^{45} 1,4368; R. M. obs. 37,6; R. M. calc. 38,1.

Diméthyl-2.2 tétrahydrofuranne. É 93°; $d_1^{+3,5}$ 0,846; $n_b^{+3,3}$ 1,4088; R. M. obs. 29,2;

⁽⁴⁾ Helv. Chim. Acta, 15, 1932, p. 1110.

R. M. calc. 29,3. Ce composé a déjà été obtenu par divers auteurs, mais disséremment: en particulier, par Zelinsky (*) et par Kishner et Klawikordow (*).

Méthyl-2 éthyl-2 tétrahydrofuranne. É 119°; d_4^{15} 0,857; n_b^{15} 1,4218; R. M. obs. 33,7; R. M. calc. 33,9.

Diéthyl-2.2 tétrahydrofuranne. É 146°; $d_4^{15,5}$ 0,871; $n_0^{4.5,5}$ 1,4315; R. M. obs. 38,1; R. M. calc. 38,5. Ce composé a été préparé différemment par Wohlgemuth (7) et par Booseré (8).

CRISTALLOGRAPHIE. — Spectres X en rayonnement rigoureusement monochromatique. Note de M. Adolphe-Jean Rose, présentée par M. Charles Mauguin.

L'étude classique (Debye et Scherrer) de la diffraction des rayons X par un bâtonnet cylindrique placé suivant l'axe d'une chambre de révolution peut être considérablement améliorée si l'on emploie une source de rayons X linéaire, étroite et strictement monochromatique. Sans augmentation notable des temps de pose, on obtient, pour les substances bien cristallisées, des diagrammes à raies très fines, exempts de toute trace de diffusion due au fond continu, dans des conditions géométriques bien définies qui permettent une détermination précise des paramètres.

Un monochromateur à lame de quartz (face p) courbée (rayon de courbure 600^{mm}) focalise les rayons $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ à l'entrée de la chambre. Une fente en calcite isole $K\alpha_1$ éliminant $K\alpha_2$ et les diffusions parasites. Pour une substance très absorbante (dans le cas d'une substance faiblement absorbante, on roule une mince couche de matière sur un support amorphe) un des bords des raies et non leur centre de gravité correspond aux rayons incidents tangents à la surface du bâtonnet. La largeur théorique totale des raies, pour une source ponctuelle, est

 $L = 20(\cos\theta - \cos^2\theta),$

ρ étant le rayon du bâtonnet, θ l'angle de Bragg.

Mesure des distances réticulaires. — La mesure correcte des distances réticulaires exige des précautions pour corriger les variations de longueur du support de la couche sensible et pour déterminer le diamètre exact de la chambre :

- 1º Avant le développement on photographie sur le film une règle étalonnée et graduée tous les 0^{mm}, 2.
- 2º Deux spectres, faits l'un avec le film dans la position habituelle, l'autre dans la position des diagrammes en retour, permettent par la mesure de la

⁽⁵⁾ Ber. d. chem. Ges., 34, 1901, p. 3888.

⁽⁶⁾ Chem. Zent., 11, 1911, p. 363.

⁽⁷⁾ Ann. de Chim., 3, 1915, p. 173.

⁽⁸⁾ Bull. Soc. Chim. Belg., 32, 1923, pp. 26-51.

distance entre deux raies identiques de connaître la longueur de la circonférence de la chambre. L'expérience montre que l'on mesure la longueur de la fibre moyenne du film.

Il faut en outre faire les corrections suivantes :

1° Excentricité de la chambre. — Si x est la valeur de la projection du décentrage sur la direction fenêtre d'entrée, centre de la chambre, l'erreur faite sur θ est égale à

$$\Delta\theta = \frac{x}{2R}\sin 2\theta.$$

La valeur x se trouve expérimentalement en comparant deux spectres obtenus avant et après avoir fait subir une rotation de 180° à la chambre tout entière.

2º Divergence verticale du faisceau (22). — La correction à apporter à θ,

$$\Delta\theta = \frac{1}{2}\cot\theta \cdot \alpha^2$$

est négligeable, sauf pour les très faibles valeurs de θ.

3º Hauteur du faisceau (2h).

$$\Delta\theta = \frac{1}{2} \left[\sin 2\theta - \sqrt{\sin^2 2\theta - \frac{h^2}{\mathbb{R}^2} \cos^2 \frac{h}{\mathbb{R}}} \right] \cos 2\theta.$$

4º Grosseur du bâtonnet. — On trouve que l'angle vrai θ_v est lié à l'angle mesuré θ_m par la relation

$$\tan 2\theta_{\nu} = \tan (2\theta_{m} - \sigma) - \frac{\sin \sigma}{\cos(2\theta_{m} - \sigma)}, \quad \text{où } \sigma = \frac{\rho}{R}.$$

Ce qui conduit à la correction

$$\Delta\theta = \frac{2\rho}{R}\cos^2\theta.$$

5° Indice de réfraction. — Si μ est l'indice de réfraction de la substance, la correction à apporter à θ est (formule de Darwin)

$$\Delta\theta = \frac{2(1-\mu)}{\sin 2\theta}.$$

Elle est très faible et joue en général sur quelques secondes d'arc.

Bésultats expérimentaux. — Échantillon examiné, fil de cuivre recuit; diamètre de la chambre, 76^{mm} ,60; excentricité, 0^{mm} ,12; divergence verticale du faisceau, $2\alpha = 0.013$; hauteur du faisceau, $2h = 3^{\text{mm}}$; grosseur du bâtonnet, $2\varphi = 0^{\text{mm}}$,8; temps de pose, 30 min., le régime du tube alimenté sous tension pulsée étant de 18 kV eff. 9 m 4; rayonnement employé, $K\alpha_4$ du cuivre; température, 21°.

La largeur expérimentale des raies s'échelonne de omm, 08 à omm, 13.

Les valeurs du paramètre calculées à partir des différentes valeurs de θ trouvées se rangent sur une droite peu inclinée dont l'extrapolation pour $\theta = 90^{\circ}$ donne la valeur

$$a = 3,6073 \pm 0,0003 \text{ Å}.$$

PÉDOLOGIE. — Note préliminaire sur les sols des monts Nimba (Afrique Occidentale française) dans leurs rapports avec la végétation. Note (1) de M. RAYMOND SCHNELL, présentée par M. Auguste Chevalier.

L'opposition pédologique signalée par H. Scaëtta en 1938 (²) entre le Nimba Nord-oriental, couvert d'une carapace et le Nimba Sud-occidental, aux pentes argileuses, est manifestement due, comme nous le montrons par ailleurs, à l'érosion inégale subie par ces deux régions. Indépendante de la déforestation récente (puisqu'elle se prolonge sous certaines forêts primaires) et de l'orientation des versants, la carapace des monts Nimba recouvre les vestiges d'un ancien niveau d'érosion, particulièrement développés dans la partie Nord-Est de la chaîne et, se prolongeant sur les crêtes Sud-Ouest, elle s'y termine en corniche. Des sols jeunes, représentés par des argiles latéritiques, se rencontrent au contraire dans les régions décapées par l'érosion actuelle (ravins, pentes du massif Sud-Ouest). Dans le fond des anciennes vallées et sur les vastes contreforts en pente douce du pied de la montagne, la carapace est constituée par des conglomérats très ferrugineux à galets de quartzite, manifestement issus des dépôts laissés par des torrents anciens, antérieurs à la phase de creusement actuelle.

Dénudée ou subaffleurante dans la prairie des crêtes Nord-orientales et dans certaines savanes des bas contreforts, la dalle latéritique est recouverte d'un horizon argileux rougeâtre dans les régions aplanies et sur les contreforts encore boisés, structure qui paraît bien avoir été la structure primitive. Sous la forêt basse des crêtes Sud-Ouest, elle est recouverte par un sol humifère mince (1dm environ) très noir, riche en débris organiques. Là où la crête s'élargit en plateau, le sol forestier comporte au contraire, au-dessus de la dalle latéritique, une couche d'argile rouge, pauvre en fiumus coloré dans sa région superficielle, et dont le niveau supérieur (qui renferme des débris de carapace) paraît bien provenir du lessivage des crêtes voisines, primitivement elles aussi couvertes d'un niveau argileux. Cette disparition de l'horizon argileux superficiel sur les crêtes paraît s'être faite à la faveur d'un régime non forestier (3). Les sols humifères très noirs seraient alors des sols de néoformation, issus d'une reconquête des crêtes par la végétation, et la carapace représenterait l'horizon inférieur durci d'un sol ancien dont l'horizon supérieur argileux aurait localement disparu. Les vestiges de la stratification primitive,

⁽¹⁾ Séance du 18 mars 1946.

⁽²⁾ C. R. Soc. Biogéogr., 15, 1938, pp. 14-29.

⁽⁴⁾ L'observation des ravins actuels du Nimba montre en esset qu'un sol argileux épais peut se maintenir sur des pentes très raides, pourvu que celles-ci soient boisées.

qui subsistent dans la carapace des régions supérieures, s'accordent avec une telle hypothèse. Par ailleurs la présence des conglomérats à galets de quartzite et l'existence très fréquente, dans les régions supérieures de la carapace, de débris de quartzite diversement orientés, resoudés par le ciment ferrugineux, sont autant d'arguments pour le durcissement ancien d'un sol meuble, peut-être argileux à l'origine.

Si cette hypothèse est exacte, il paraît possible d'entrevoir, dans l'histoire pédobotanique des monts Nimba, les phases suivantes :

- 1° époque ancienne, au cours de laquelle se forment de vastes dépôts torrentiels, qui constitueront les conglomérats des contreforts et des anciennes vallées. Il semble vraisemblable que toute la chaîne ait été alors recouverte d'un sol argileux;
 - 2º individualisation d'un horizon concrétionné;

3º installation d'un nouveau cycle d'érosion (*) et d'un nouveau cycle de latéritisation, aboutissant aux argiles latéritiques rouges des vallées actuelles et des pentes du massif Sud-Ouest (où la carapace est entièrement enlevée par l'érosion). Ces sols jeunes sont dépourvus d'horizon concrétionné. Il semble que les crêtes supérieures abruptes, dénudées par lessivage de l'horizon supérieur argileux, soient, au cours de cette période, reconquises par la forêt montagnarde à mesure qu'un sol humifère se reconstitue sur la carapace.

C'est à ce stade qu'intervient l'action destructive de l'Homme, se manifestant par les défrichements (sur les basses pentes) et par les feux (sur les crêtes) (5); la forêt tend alors, de plus en plus, à se localiser dans les vallées actuelles et les régions décapées par l'érosion actuelle, où le sol argileux épais, l'humidité édaphique et l'existence de pare-feux naturels (corniches rocheuses) lui assurent une stabilité plus grande. Ainsi l'évolution actuelle du Nimba apparaît comme conditionnée par son histoire pédologique.

PÉDOLOGIE. — Sur quelques types de sols dans les secteurs parisien et ligérien et leurs caractéristiques floristiques. Note (†) de M. Philippe Duchaufour, présentée par M. Albert Michel-Lévy.

Les sols étudiés (85 coupes) sont classés en quatre séries de perméabilité croissante; dans chaque série la podzolisation va en croissant.

Première série. Roche mère très argileuse (Sologne, argiles plastiques). — Sols peu lessivés; horizon de Gley à 30 ou 40cm de profondeur.

⁽⁴⁾ Le niveau des sources permanentes se situe vers 1300m environ.

⁽¹⁾ R. Schnell, Bull. Soc. Hist. Nat. Afr. Nord, 35, 1944, pp. 111-116.

⁽¹⁾ Séance du 18 mars 1946.

- A: Sols bruns lessivés. Sauf sur sols drainés, chênaie dégradée avec Tremble et Bouleau passant à une lande très humide à Molinia carulaea avec Ericacées (Calluna vulgaris, Erica tetralix); pH 5 à 5,5.
- B. Tourbières spongieuses. Dans les dépressions, les Sphagnum donnent naissance à une tourbe acide (pH 4,5 à 5) en contact avec le Gley.

Deuxième série. Roche mère argilo-limoneuse ou argilo-sableuse (Sologne argileuse. Forèts de Chambord, d'Orléans). — Sols plus lessivés : horizon Λ_2 lessivé, plus ou moins décoloré, au-dessus du Gley, profond de 60 ou 80^{cm} .

- A. Sols bruns lessivés à Gley. A₀ nul, A₁ humifère très réduit, A₂ brun jaunâtre; en dessous Gley; pH 5,5 à 6,5. Belle Chênaie de Chêne pédonculé, avec Charme et flore d'humus doux (Glechoma hederacea, Arum maculatum, Geranium Robertianum). Si le pH dépasse 6, on trouve des éléments neutrophiles, Érable champêtre, Brachypodium sylvaticum, Geumurbanum.
- B. Sols podzoliques à Gley. A₀ et A₁ peu épais, A₂ ocre pâle, parfois cendreux au sommet; pH 4,5 à 5. Chênaie de Chêne pédonculé (Quercus pedunculata) et de Chêne rouvre (Q. sessiliflora), avec Aira flexuosa et Pteris Aquilina.
- C. Podzols à Gley. A₀ et A₁ humifères, plus épais, A₂ cendreux, parfois blanc; pH 4 à 5. Chênaie dégradée à Ericacées (Calluna vulgaris, parfois Erica Scoparia), soit lande humide à Molinia cærulæa et Ericacées. Si le plan d'eau est profond, les Bruyères l'emportent sur la Molinie. Dans les dépressions, tourbières spongieuses à Sphagnum.

TROISIÈME SERIE. SOLS FORMÉS SUR ARGILE A SILEX OU A CHAILLES (Blois, Montargis, Harcourt). — Argiles à silex, à éléments fins, rendues perméables par les cailloux. L'horizon d'accumulation est ferrugineux (oxyde ferrique). Cette série est la plus acide de toutes.

- A. Sols bruns lessivés. A₁ très peu épais, A₂ brun jaunâtre; pH 5 à 5,5. Belle Chènaie de Chène rouvre, avec Charme, à flore d'humus doux.
- B. Sols podzoliques. A₀ et A₄ encore peu épais; A₂ ocre pâle, parfois cendreux au sommet; pH 4 à 5. Chênaie en voie de dégradation, avec Pteris Aquilina, Aira flexuosa et souvent Calluna vulgaris.
- C. Podzols ferrugineux A_2 à horizon presque cendreux. A_0 et A_4 épais; pH voisin de 4. Cailloux toujours abondants. Chènaie très dégradée ou lande à Calluna vulgaris.
- D. Podzols humiques. A₂ cendreux presque blanc; un horizon d'accumulation humique au-dessus de l'horizon d'accumulation ferrique; pH 4. Ces sols ne semblent exister qu'en climat à tendances plus océaniques (forêt d'Harcourt). Lande à Ericacées (Vaccinium Myrtillus) et Pteris Aquilina, normalement plantée de Pins Sylvestres (Pinus Sylvestris).

Quatrième série. Roche mère sableuse (Sologne sableuse, partie Est).

A. Sols podzoliques. — A, et A, peu développés; horizon d'accumulation

ferrique profond, par bandes; pH 4,5 à 5. Chènaie acidiphile à *Aira flexuosa*, soit Chènaie dégradée, à *Cladina sylvatica*, *Helianthemum guttatum*.

- B. Sols podzoliques évoluant vers le podzol humique. Sous des landes à Ericacées jeunes et régulièrement pâturées il se forme un début d'alios humique.
- C. Podzols à alios humique. A_0 et A_1 très noirs et très épais; A_2 , jamais cendreux, masqué par de l'humus; alios humique B_1 , peu compact; en profondeur, ancien horizon ferrique, en bandes, de la Chènaie (B_2) ; pH 4. Lande xérophile à Erica cinerea. Calluna vulgaris, Cladina sylvatica: parfois Helianthemum alyssoides.

GÉOLOGIE. — Quelques considérations sur la genèse des minerais de fer colithiques d'Havange. Note de Mie Simonne Calleère et M. François Kraut.

Bien que la composition des minerais de fer oolithiques d'Hayange soit relativement simple et sensiblement identique dans les différents niveaux, quelques particularités minéralogiques et des variations notables de structure permettent de dégager des conclusions intéressantes relatives à leur genèse.

Tous ces minerais sont caractérisés par la prédominance des minéraux transparents sur les constituants opaques. Nous avons étudié des matériaux prélevés dans les couches grise, rouge, brune et verte, ainsi que dans l'accident magnétique que renferme le premier de ces horizons.

En ce qui concerne les éléments autochtones, la couche grise présente ici les traits habituels : les oolithes sont en limonite et en stilpnosidérite, le ciment est à la fois carbonaté et chloriteux. Ces minéraux sont mis en évidence par l'analyse thermique qui en outre indique leur importance dans la masse du minerai. Cependant la grande richesse en matériaux clastiques et leur nature minéralogique confèrent à la couche grise d'Hayange un faciés particulier. Alors que, dans les autres gisements du bassin de Briey, les fragments proviennent de formations ferrugineuses avant à peu près les mêmes caractères que le milieu qui les englobe, nous observons ici un apport très important de quartz détritique. Les arêtes vives de ces fragments prouvent qu'ils n'ont pas été transportés sur une grande distance. D'autre part ils renferment un nombre considérable d'inclusions liquides qui laissent présumer leur origine éruptive. Les cristaux de quartz sont souvent corrodés et enrobés dans la masse de calcite; parfois il ne subsiste qu'un résidu de silice au centre de l'agrégat calcaire. On peut penser qu'une partie de SiO2 ainsi mise en mouvement entre dans la composition de la chlorite.

Dans l'accident magnétique les fragments sont calcaires et chloriteux. La magnétite se forme simultanément dans les oolithes et dans le ciment par une série de substitutions bien visibles au microscope : calcite, chlorite, magnétite.

Dans la couche rouge le nombre des oolithes est relativement faible et le

quartz clastique y est si abondant que le minerai se rapproche d'un véritable grès. La chlorite fait défaut, les oolithes sont formées par des hydroxydes de fer et la gangue est calcique.

On retrouve dans la couche brune les mèmes minéraux que dans le niveau précédent, avec en plus un peu de chlorite. Les fragments de quartz sont toujours très nombreux et on les voit non seulement englobés directement dans le ciment, mais aussi au centre et dans l'enveloppe corticale des oolithes. La présence du quartz à la fois dans la gangue et dans les oolithes démontre que ces dernières se sont formées dans le milieu mème où le minerai s'est consolidé.

Des inclusions de tourmaline dans ces fragments indiquent qu'ils proviennent, tout au moins en partie, de roches cristallophylliennes.

Une grande simplicité de composition caractérise la couche verte où l'on rencontre seulement deux minéraux : la stilpnosidérite et la sidérose associées à la fois dans les oolithes, dans les fragments et dans la gangue. C'est le seul horizon dans lequel on met en évidence le carbonate de fer par ses caractères de corrosion, ses indices de réfraction et son comportement thermique. On peut d'ailleurs expliquer sa genèse par un examen attentif des oolithes qui montrent presque toutes un remplacement important par la gangue carbonatée. Celle-ci a pu ainsi fixer le fer provenant de la stilpnosidérite et se transformer en sidérose. Enfin la couche verte n'a pas bénéficié d'apports de matériaux étrangers, elle a été construite exclusivement avec des produits formés in situ.

Il résulte de ces considérations que nous avons affaire à Hayange à des formations oolithiques dans lesquelles subsistent les caractères d'un sédiment détritique et où les processus de remplacement permettent d'esquisser l'évolution des éléments étrangers et autochtones.

HYDROLOGIE. — Potentiel électrique de quelques eaux de Vichy. Courbe d'oxydation par l'hypochlorite de sodium. Note (1) de MM. Léon Lescœur et André Corre, présentée par M. Léon Binet.

Certaines eaux minérales à spécificité thérapeutique propre se révèlent par leurs compositions si voisines les unes des autres qu'il est parfois difficile de les différencier chimiquement. C'est le cas pour quelques eaux bicarbonatées sodiques, parmi celles qui sourdent à Vichy et dans les abords immédiats de la Station. Ces eaux possèdent à l'émergence un potentiel électrique de nature à les caractériser, au même titre que la conductivité électrique par exemple. Une électrode inaltérable plongée dans une eau minérale, acquiert un potentiel facilement mesurable par la méthode potentiométrique ordinaire.

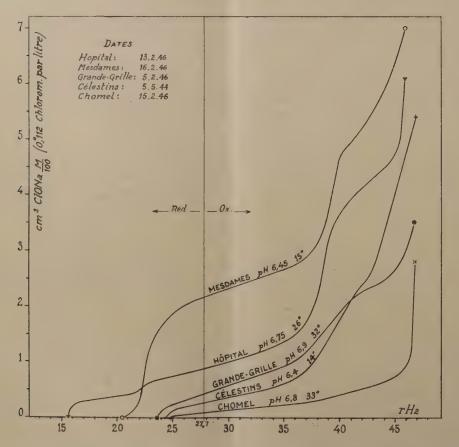
⁽¹⁾ Séance du 25 mars 1946.

Rappelons que ce potentiel entre comme un des facteurs dans ce que J. L. Pech a appelé en 1926 indice de nutrition, donnée récemment reprise par Rimattéi (2).

Nos mesures ont été faites dans un délai aussi court que possible après le prélèvement. Celui-ci a été effectué à la source par siphonage, sous atmosphère de CO₂ et sans contact avec l'air, ainsi que les manipulations de laboratoire. L'eau remplit une pile électrode close de 250 cm³ réalisant la chaîne électrolytique : Pt poli-eau minérale-KCl saturé-pile au calomel, dont on détermine le potentiel Ems. La différence Ems-E cal. = Eh, potentiel électrique proprement dit de l'eau minérale.

Sources...... Hopital. Mesdames. Grande-Grille. Célestins. Chomel. E
$$h$$
 (millivolts)..... $+54$ $+210$ $+280$ $+323$ $+320$

D'autre part le pH a été mesuré en électrode close, par la méthode de la pile à quinhydrone.



Le potentiel et le pH connus, S étant le facteur de correction de température

⁽²⁾ Bull. Acad. Méd., 128, 1944, p. 17.

⁽³⁾ Arch. de Phys. Biol., 17, 1943, p. 77.

selon Vlès (3), on exprime l'état d'oxydoréduction suivant la notation de Clark par la formule $rH_2 = 2 pH + Eh/S$.

(Les valeurs du rH₂ à l'émergence sont celles qui correspondent dans les courbes ci-dessus aux points d'ordonnée o.)

Ces valeurs, toutes inférieures à rH 27,7, indiquent que ces eaux à l'émergence doivent être considérées comme des solutions réductrices par rapport à l'eau pure, quoique à des degrés divers. Il ne faut donc pas s'étonner si ces eaux sont altérables à l'air, par absorption d'oxygène. Cette altération d'ailleurs est due non seulement à l'oxydation du milieu, mais aussi au déséquilibre acide-base par perte de CO₂ (augmentation du pH).

Il est possible, sans modifier sensiblement le pH, de mettre au contact (en s'aidant au besoin d'un agitateur à palette) une solution oxydante et l'eau de Vichy, dont le pouvoir tampon est élevé.

Dans ces conditions nous avons enregistré les variations de potentiel en fonction d'un apport régulier fixé une fois pour toutes (oem3,7 par minute) d'une solution d'hypochorite de sodium, titrant 0,112 degré chlorométrique français et additionnée de bicarbonate de sodium.

Nous avons utilisé le dispositif d'inscription automatique des courbes, indiqué par Ch. Lapp et ses élèves (*) : relais amplificateur par pentode et galvanomètre très sensible, déplaçant suivant l'horizontale un spot lumineux qu'un miroir, tournant lentement sur lui-même à vitesse constante, réfléchit dans le sens vertical.

Comme on le voit, les eaux étudiées se différencient autant par leur courbe d'oxydation (par Cl ONa) que par leur potentiel à l'émergence.

On peut noter toutefois quelques points communs dans l'allure générale des courbes : un certain redressement de la pente dans le voisinage de rH₂ 23 d'abord et de rH₂ 39 ensuite. C'est sans doute la traduction d'effets tampons oxydoréducteurs, attribuables à la présence de fer dans la première bande, à celle de manganèse dans la deuxième.

ANATOMIE VÉGÉTALE. — Sur les méristèmes des racines aériennes des Orchidées. Note de M^{me} Panca Heim, présentée par M. Roger Heim.

Les racines aériennes ou aquatiques de nombreuses plantes (Fougères, Aracées, Orchidées etc.) sont *rertes*, contrairement aux racines souterraines, toujours incolores. R.-J. Gautheret (1), ayant étudié des racines vertes

⁽⁵⁾ PAUL FISCHER, Thèse de Pharmacie, Strasbourg, 1938; BENOIT WURTZ, Thèse de Pharmacie, Strasbourg, 1939.

⁽¹⁾ Recherches sur la formation de la chlorophylle dans les racines et la réduction des sels d'argent par les chloroplastes, Paris, 1935, p. 24.

d'Elodeu canadensis, a montré que leur méristème, incolore, est semblable à celui d'une racine banale; le verdissement dépend de la formation, dans les cellules en voie de différenciation, de chloroplastes amylifères semblables à ceux des tiges. Or les ratines aériennes des Orchidées sont toujours vertes jusqu'à leur extrémité; nous avons donc recherché, en étudiant des coupes longitudinales d'extrémités vertes de racines aériennes d'Orchidées (Phalenopsis, Cattleya, Vanda, Dendrobium, Aerides etc.), les particularités cytologiques conditionnant ce caractère insolite.

Ces coupes révèlent que de tels méristèmes offrent une organisation beaucoup plus différenciée que celle des méristèmes incolores. Périblème et plérome y sont, jusqu'au sommet, nettement distincts. En effet, ces deux « feuillets », dont l'un (périblème) engaine l'autre (plérome), présentent l'un et l'autre quelques assises superficielles, formées de cellules peu différenciées, de type méristématique, à cytoplasme dense, recouvrant des assises de cellules différenciées, de type parenchymateux, pourvues d'une grande vacuole entourée d'une mince couche cytoplasmique. Les mitoses, peu nombreuses, n'ont lieu que dans les couches superficielles méristématiques, dont les cellules contiennent un chondriome presque homogène, formé d'un mélange de mitochondries, de chondriocontes et de très petits chloroplastes. Ceux-ci grandissent à peine dans les couches spécialisées sous-jacentes. Par contre, à mesure que l'on s'éloigne du sommet, on constate que les chloroplastes grossissent rapidement et atteignent leur dimension maximum. Cependant la coiffe, qui recouvre le sommet de la racine, est remplie de volumineux chloroplastes amvlifères; cette coiffe desquame à une faible distance sous le sommet, mettant à nu la surface verte du périblème. La teinte uniformément verte de la région apicale de la racine est donc due, au voisinage même du sommet, aux chloroplastes de la coiffe, et immédiatement au-dessous, à ceux du périblème.

Ainsi donc, dans les racines aériennes des Orchidées, le point végétatif, constitué par les sommets superposés du périblème et du plérome, sans être dépourvu de chlorophylle comme celui des racines d'*Elodea* étudiées par Gautheret, ne contient qu'une faible quantité de ce pigment. Ce fait est cependant intéressant, car il est un des signes de l'état différencié de cette région. L'autre signe concerne la séparation très marquée signalée plus haut, des deux feuillets, dont chacun possède, en quelque sorte, une assise méristématique propre.

Ces méristèmes différenciés, si l'on peut ainsi s'exprimer, contrastent avec les méristèmes des racines ordinaires, dans lesquels périblème et plérome, tout entiers formés de cellules de type embryonnaire, sont presque confondus. Par contre ils ressemblent à ces mêmes méristèmes lorsque ceux-ci, inhibés et

tuméfiés par un agent mitoclasique (colchicine etc.), ont subi la différenciation décrite par G. Mangenot (2).

Ces données permettent de mieux comprendre la structure des méristèmes radiculaires; elles sont d'autre part aisément explicables, compte tenu du fait, établi par Gautheret, que le verdissement des racines à la lumière est conditionné par la présence, dans les tissus, d'une certaine teneur en sucre. Un méristème en voie d'active prolifération, et dont la respiration intense ne permet aucune accumulation glucidique, est incolore et indifférencié. Tout ralentissement de la prolifération, qu'il soit physiologique (racines aériennes) ou pathologique (racines colchicinées), implique une différenciation du méristème; il implique aussi, au moins dans les conditions physiologiques, un verdissement (*).

PHYTOCHIMIE. — Sur les hétérosides digitaliques de Tanghinia venenifera. Note de MM. Marcel Frèrejacque et Victor Hasenfratz, présentée par M. Richard Fosse.

Arnaud (1), à qui l'on doit la découverte de la tanghinine, précise que ce corps. à l'encontre de l'ouabaïne et de la strophantine, ne donne pas naissance, sous l'action des acides dilués, à un ose réducteur et qu'en conséquençe la tanghininé n'est pas un hétéroside.

Nous avons montré $(^2)$ que la tanghinine d'Arnaud était un mélange de langhinine vraie $C_{32}H_{36}O_{16}$ et de désacétyltanghinine $C_{36}H_{33}O_{9}$, corps se rattachant au groupe des digitaliques. On sait que la plupart des digitaliques sont des hétérosides ayant une génine en C_{23} : il était donc à présumer qu'il devait en être de même pour la tanghinine.

1. Nous avons donc repris l'étude de l'hydrolyse de la tanghinine en utilisant le mélange hydrolysant employé autrefois par Kiliani (cau 55^{cm³}, acide acétique 35^{cm³}, HCl 10^{cm³}). Dans ces conditions la tanghinine et la désacétyltanghinine se scindent en une génine amorphe et en un ose réducteur, très soluble dans l'eau, que nous avons isole à l'état cristallisé. Cet ose fond vers 127°; son pouvoir rotatoire, 9 minutes après dissolution dans l'eau, [α]₀ —84°, 9, augmente pour se fixer au bout de 24 heures à la valeur —33°,2. Acétylé en présence de pyridine, cet ose fournit un dérivé triacétylé $C_{43}H_{20}O_8$, F 103-104°, [α]₀ —113° (CH₃OH); ces constantes sont voisines de celles du

⁽²⁾ Recherches sur l'action des substances mitoclasiques (Actual, Sc., 913, 1942, p. 64).

⁽³⁾ Les racines colchicinées présentent d'ailleurs un faible degré de verdissement.

⁽¹⁾ Comptes rendus, 108, 1889, p. 1255.

⁽³⁾ Comptes rendus, 222, 1946, p. 149.

triacétylthévétose, préparé par l'un de nous (3) à partir de la nériifoline de Thevetia neriifolia.

La comparaison directe des oses retirés de la tanghinine et de la désacétyltanghinine d'une part, et de la nériifoline d'autre part, et celle de leurs dérivés acétylés nous ont permis de constater l'identité de ces oses : l'ose de la tanghinine et de la désacétyltanghinine est donc le thévétose C₇H₁₃O₅ de la nériifoline.

Le thévétose renferme un groupe méthoxyle et réduit la liqueur de Fehling; il donne une osazone, F 126-130°, [a]₀ initial +125°,5, [a]₀ final +57°,7 (pyridine, alcool, 2:3); il possède donc un groupe CHOH voisin du groupe réducteur; oxydé par MnO, k, à froid, il donne de l'acide acétique (caractérisé par son dérivé de condensation avec le bromure de phénylphénacyle), ce qui démontre la présence d'un CH₃ à l'extrémité de la chaîne et d'un groupe CHOH en 5. Le méthoxyle ne peut donc être fixé qu'en 3 ou 4; or les constantes de la thévétosazone sont voisines de celles de la 3-méthoxyl-rhamnosazone (°) qui, d'ailleurs, est identique à la 3-méthoxyl-glucométhylosazone : le thévétose serait donc le 3-méthoxyl-rhamnose ou le 3-méthoxyl-glucométhylose. Le pouvoir rotatoire final —33°,2 du thévétose s'écarté de celui du l-rhamnose +8°,2 et se rapproche de celui du l-glucométhylose —29°; il est donc vraisemblable d'admettre que le thévétose est le 3-méthoxyl-glucométhylose.

H. Les eaux mères de cristallisation de la tanghinine d'Arnaud laissent déposer lentement un corps cristallisé en prismes courts nettement différents de la tanghinine et de la désacétyltanghinine et dont les caractères sont également ceux des digitaliques. Ce nouveau corps, que nous désignons sous le nom de vénéniférine, est obtenu avec un rendement d'environ 0,3 % du poids des amandes dégraissées de Tanghinia venenifera.

La vénéniférine, F 213-214°, $|\alpha|_0 - 84°$ (C₂H₅OH), se dépose de l'alcoof à 95°, dans lequel elle se dissout à froid dans la proportion de 3%, en une croûte formée de cristaux enchevêtrés. L'analyse lui assigne la formule C₃₂H₁₈O₉ + 1/2 H₂O. La saponification de la vénéniférine exige deux molécules de KOH, dont l'une provoque l'ouverture de la chaîne lactonique et l'autre le départ d'une molécule d'acide acétique; cet acide a pu être caractérisé et dosé séparément. En présence de nickel Raney la vénéniférine fixe 2H pour donner la dihydrovénéniférine C₃₂H₅₀O₉ + 1 2 H₂O, F 210°, $|\alpha|_0 - 86°$, 4 (C₂H₅OH), qui ne présente plus la réaction de Legal.

Traitée par la quantité calculée de potasse alcoolique, la vénéniférine conduit à la désacétykénéniférine $C_{30}H_{46}O_8 + 1.2H_2O_7$, cristallisant en aiguilles,

^{* (3)} Marcel Frèrejacque, Comptes rendus, 221, 1945, p. 645.

⁽⁴⁾ Schmidt, Plankenhorn et Kübler, Ber. d. chem. Ges., 75, 1942, p. 579.

F 209°, [α |₀ — 52°, 7(C₂H₅OH); les eaux mères de cristallisation de la désacétyl-vénéniférine, acidulées par l'acide acétique puis tiédies, laissent déposer l'isodésacétykénéniférine C₃₀C₁₆O₈ en cristaux peu solubles dans l'alcool, mème bouillant, F 243°, | α |₀ — 68° (CHCl₃), ne donnant plus la réaction de Legal.

Par acétylation pyridinée, l'isodésacétylvénéniférine conduit à un dérivé diacetylé $C_{33}H_{50}O_{10}$ se déposant en gros prismes de l'alcool bouillant dans lequel il est peu soluble; F 226°, [α]₀,—88° (CHCl₃).

Hydrolysée par le mélange de Kiliani, la vénéniférine est scindée en une génine amorphe et en un ose réducteur que nous avons isolé à l'état cristallisé et qui s'est révélé identique au thévétose:

En résumé, la tanghinine, la désacétyltanghinine et la vénéniférine, produits toxiques contenus dans *Tanghinia venenifera*, appartiennent au groupe des *hétérosides digitaliques* et sont formées, de même que la nériifoline, par l'union du *thévétose* avec une génine en C₂₃.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — Culture prolongée de tissus végétaux en l'absence de facteurs de croissance. Note de M. Pierre Nobécourt, présentée par M. Auguste Chevalier.

Il a été montré (†) qu'il est possible de cultiver, sur divers milieux, des tissus dérivés de la tige d'un Rosier de la variété New-Dawn, hybride de Wichuraiana. Les milieux employés tout d'abord contenaient, outre du glucose et des éléments minéraux, différentes substances considérées comme étant des facteurs de croissance : acide indol-β-acétique, chlorhydrate de cystéine, ancurine. Puis nous avons simplifié la composition du milieu et constaté que la suppression de l'ancurine et de la cystéine ne nuisait en rien à la prolifération. Depuis le 17 février 1945, nous cultivons en effet les tissus de Rosier sur des milieux ne contenant, comme facteur de croissance, que de l'acide indol-acétique. L'un de ces milieux contient l'acide indol-acétique à la dose de 5^{ms} par litre, dans un liquide placé au fond du tube de culture, qui est garni de Knop glucosé, solidifié par la gélose en plan incliné, conformément à la technique que nous avons indiquée en 1938 (²); dans l'autre milieu l'hétéro-auxine est incorporée au Knop glucosé gélosé, à la dose de o^{ms}, 1 par litre.

Les résultats ainsi constatés sont analogues à ceux que nous avons obtenus avec les tissus de Carotte, dont nous entretenons la prolifération depuis le 20 mars 1940 sur un milieu ne contenant pas d'autre facteur de croissance que l'acide indol-acétique (3).

⁽¹⁾ P. Nobecourt et L. Kofler, Comptes rendus, 221, 1945, pp. 53-54.

⁽²⁾ Bull. Soc. Bot. Fr., 85, 1938, pp. 182-188.

⁽³⁾ Bull. Soc. Linnéenne, Lyon, juin 1941, p. 83.

Mais nous avons simplifié encore davantage le milieu de culture et, le 18 février 1945, nous avons repiqué des tissus de Rosier sur notre milieu glucosé gélosé, sans phase liquide, et sans addition ni d'aneurine, ni de cystème, ni d'acide indol-acétique. Les tissus de Rosier utilisés provenaient d'une culture sur le milieu contenant les trois facteurs de croissance. Dans ces conditions les tissus se sont développés, d'abord assez faiblement : au premier passage le rapport d'accroissement fut de 3,45 en deux mois (18 février-21 avril). Par la suite la vigueur des cultures s'accrut beaucoup. On put constater au deuxième passage (21 avril-23 juin) un rapport d'accroissement de 10,5 et, au troisième passage, un rapport d'accroissement de 20,81, en un peu moins de deux mois (23 juin-18 août). Nous avons continué les repiquages tous les deux mois environ, de telle sorte que les tissus de Rosier ont maintenant subi-sept passages sur le milieu sans facteur de croissance. Néanmoins le développement se poursuit, aussi bon que sur les milieux contenant ces substances. Le taux élevé des rapports d'accroissement, à partir du troisième passage, semble exclure la possibilité de persistance, dans les tissus, des facteurs de croissance du milieu primitif en quantités suffisantes pour être actives.

Les cultures, comme celles faites sur les milieux précédemment utilisés, sont exposées à la lumière diffuse d'une fenètre orientée au Nord; elles sont tantôt d'une teinte crème, tantôt d'un vert très pâle. La fonction chlorophyllienne y est donc nulle ou extrêmement faible.

Ajoutons que, sur plus de 200 cultures de tissus de Rosier effectuées sur les divers milieux dont nous venons de parler, nous n'avons jamais observé la production d'aucun organe différencié, racine, pousse feuillée ou bourgeon.

En résumé, nous avons réussi à cultiver des tissus morphologiquement indifférenciés de Rosier depuis deux ans, dont les 13 derniers mois en l'absence de tout facteur de croissance, et, dans ces conditions, le développement se poursuit actuellement avec vigueur.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — Efficacité des principales vitamines dans la lutte contre l'acidose ou l'alcalose. Note de M. Paul Chauchard, M^{me} Henriette Mazoué et M. Raoul Lecoq, présentée par M. Emmanuel Leclainche.

Nos recherches antérieures nous ont conduits à subdiviser les principales carences en carences acidosiques (A, B, E) et carences alcalosiques (C, D), les vitamines spécifiques agissant sur chacune d'elles, par une action opposée antiacidosique dans le premier cas, antialcalosique dans le second (¹). Il nous

⁽¹⁾ R. Lecoq, Les déséquilibres alimentaires, nutritifs et humoraux, Paris, 1939. — P. Chauchard, Rev. scient., 79, 1941, p. 626. — R. Lecoq, P. Chauchard et H. Mazoue, Rev. Pathol. comp. et Hyg. gén., 14, 1944, p. 294 et Diét. et Physiol. path. Alim., 4, 1945, p. 23.

a semblé logique de rechercher si cette action s'exerce encore, en dehors de toutes carences, sur des sujets recevant une alimentation variée, mais préalablement mis en acidose ou alcalose chroniques par des injections répétées de chlorure d'ammonium ou de bicarbonate de sodium (²). Acidose et alcalose expérimentales, au même titre que les manifestations correspondantes des avitaminoses diverses, sont aisément décelées, grâce à la chronaximétrie, par les troubles neuromusculaires qui les caractérisent; l'action correctrice des vitamines s'apprécie de même manière, par la disparition de ces troubles.

L'ensemble de nos recherches (*), effectuées sur le Rat et sur le Cobaye, avec adjonction préventive ou curative de vitamines par voie parentérale, nous permet de subdiviser les vitamines, suivant leur action pharmacologique propre sur l'alcalose ou l'acidose expérimentales, en deux grands groupes :

1° Les vitamines antialcalosiques, qui compensent les perturbations chronaxiques de l'alcalose et restent sans effet sur celles de l'acidose; telles sont les vitamines C et D;

2º Les vitamines antiacidosiques, qui agissent inversement en compensant les troubles chronaxiques de l'acidose et ne mòdifient pas ceux de l'alcalose. Telles sont les vitamines A, E et B. Encore convient-il de préciser que l'effet antiacidosique n'est obtenu avec aucune des vitamines du groupe B ou même des vitamines voisines (B₆ et H) quand elles sont utilisées seules. C'est uniquement par association des vitamines B₁, B₂, B₃, B₃ (aneurine, riboflavine, nicotinamide et adénine) que l'activité recherchée est obtenue; l'adjonction de la vitamine B₅ (acide pantothénique) est en outre nécessaire pour obtenir une action sur la réserve alcaline plasmatique (†). Enfin l'action antiacidosique de la vitamine A ne se retrouve plus quand on lui substitue sa provitamine ou carotène.

Ces deux groupes correspondent précisément aux deux types d'avitaminoses; les vitamines antiacidosiques sont celles dont la carence est acidosique et inversement.

Les effets enregistrés ne peuvent être attribués à un antagonisme chronaxique, car si les vitamines B et E, données seules, élèvent les chronaxies nerveuses alors que l'acidose chronique les abaisse, la vitamine A par contre les diminue. De même, les vitamines C et D les allongent ainsi que l'alcalose qu'elles combattent.

Ces faits ne vont pas contre la spécificité des vitamines, car la guérison des

⁽²⁾ B. et P. Chauchard, H. Mazoue et R. Lecoq, C. R. Soc. Biol., 137, 1943, p. 264 et 402. — R. Lecoq, P. Chauchard et H. Mazoue, Rev. Pathol. comp. et Hyg. gén., 43, 1945, p. 108.

⁽³⁾ Comptes rendus, 218, 1944, p. 729; Bull. Soc. Chim. biol., 27, 1945, p. 358; C. R. Soc. Biol., 139, 1945, p. 527 et 140, 1946, séance du 9 mars.

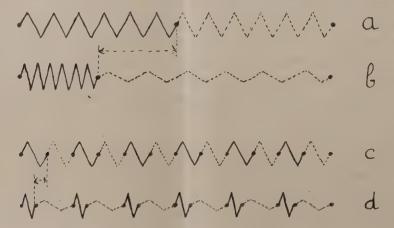
^(*) R. Lecoo, C. R. Soc. Biol., 139, 1945, p. 582.

avitaminoses n'est obtenue que par la ou les vitamines spécifiques, lesquelles agissent même quand elles sont administrées par voie orale, tandis que l'acidose et l'alcalose chroniques expérimentales ne sont modifiées que par les vitamines introduites par voie parentéale (avec une exception pour la vitamine D). La vitamine C amène une amélioration chronaxique transitoire dans le rachitisme ainsi que la vitamine D dans le scorbut, mais la durée des survies dans les deux cas n'est pas sensiblement modifiée.

En conclusion, nous retiendrons que, si les vitamines, administrées par voie orale, suppriment les troubles acidosiques et alcalosiques des avitaminoses qui leur correspondent, elles peuvent en outre intervenir efficacement, par voie parentérale, dans la lutte contre les acidoses ou alcaloses d'origines différentes.

PHYSIOLOGIE MUSCULAIRE. — Sur le rôle fonctionnel de la striation des fibres musculaires rapides. Note (†) de M. Alexandre Monnier, présentée par M. Louis Lapicque.

Les muscles lents sont formés de courtes fibres lisses, d'environ 50⁴ de longueur. Les muscles rapides sont constitués par des fibres dont la longueur peut atteindre plusieurs centimètres et qui présentent une striation caractéristique. La fibre musculaire rapide résulte en effet de l'association d'éléments contractiles (disques A) et d'éléments élastiques (disques I) alternativement



disposés. Les traités classiques n'attribuent aucun rôle fonctionnel à ce double caractère de la fibre striée, à savoir l'association de deux structures respectivement contractiles et élastiques et à la division de ces structures en courts éléments alternés. Ce rôle peut être défini d'après les simples considérations suivantes :

Selon les idées actuelles, la substance contractile est une substance protéique

⁽¹⁾ Séance du 18 mars 1946.

en longue chaîne. La contraction musculaire résulterait du plissement de cette chaîne sous l'effet de l'attraction mutuelle de groupes fonctionnels régulièrement distribués le long de celle-ci. Il est évident que la force d'attraction de ces groupes est fonction décroissante de la distance qui les sépare. En conséquence la chaîne protéique ne saurait exercer sur ses extrémités sa tension maxima qu'autant qu'il lui est possible de se raccourcir.

Or le muscle squelettique est capable d'exercer toute sa tension sur ses points d'attache, même si ceux-ci sont immobilisés (contraction dite isométrique). Il est donc nécessaire d'admettre l'existence d'une structure extensible interposée entre la chaîne contractile et ses points d'attache. Cette disposition se trouve précisément dans la fibre squelettique où structures contractile et élastique sont associées. La division de ces structures en courts segments alternés, c'est-à-dire la striation de la fibre, nous paraît avoir un rôle fonctionnel évident : celui de permettre une contraction rapide malgré la présence des frottements de nature visqueuse dont l'importance au sein du tissu musculaire a été soulignée par Gasser et Hill (2). Schématisons les substances contractile et élastique respectivement par des ressorts en traits plein et pointillé, ressorts supposés immergés dans un fluide visqueux (a). Lors d'une contraction isométrique, nous admettrons que le ressort contractile se raccourcit par suite d'une attraction soudaine entre ses spires. Corrélativement le ressort élastique s'allonge (b). Les diverses spires des ressorts effectuent ainsi un déplacement d'autant plus important qu'elles sont plus éloignées des points d'attache, ce qu'indique la figure. Toutes choses égales d'ailleurs, le parcours effectué par une spire donnée sera d'autant plus grand que les ressorts seront eux-mêmes plus longs.

D'autre part, imaginons que ce déplacement soit freiné par les frottements visqueux, de sorte qu'il s'effectue à vitesse uniforme. En conséquence le temps nécessaire à l'accomplissement du mouvement d'une spire quelconque sera luimême proportionnel à la longueur des ressorts. On voit ainsi que la mise en tension d'une fibre squelettique, en raison de sa grande longueur, exigerait un temps considérable, si cette fibre était formée d'un seul élément contractile et d'un seul élément élastique. Divisons les deux ressorts ci-dessus en courts segments que nous disposerons alternativement (c). Si le raccourcissement des segments contractiles s'opère à peu près simultanément (ce qui est le cas pour la fibre musculaire), les diverses spires, comme l'indique la figure, n'exécuteront chacune que des parcours beaucoup plus restreints qui n'exigeront désormais qu'un temps beaucoup plus bref pour leur accomplissement (d). La mise sous tension de l'ensemble sera donc bien plus rapide. La striation de la fibre musculaire squelettique, c'est-à-dire sa division en courts éléments

⁽²⁾ Proc. Rov. Soc., B, 96, 1924, p. 398.

contractiles et élastiques alternés, paraît ainsi favoriser la rapidité de la contraction. En outre, la striation devrait être d'autant plus serrée que la fibre serait plus rapide. C'est précisément ce que H. Jasper et A. Pezard (3) ont observé en comparant des muscles de structure semblable (adducteur et abducteur de la pince des crustacés): le muscle, dont la rapidité fonctionnelle est la plus grande, présente la striation la plus fine. On peut donc conclure que la striation de la fibre musculaire squelettique résulte d'une adaptation destinée à assurer la vitesse de contraction maxima qu'autorise la rapidité fonctionnelle propre de l'organe, et cela en dépit de la grande longueur de la fibre et des frottements visqueux dont elle est le siège. Le système neuromusculaire présente d'ailleurs un autre exemple d'adaptation analogue, celle du diamètre de la fibre nerveuse à la rapidité fonctionnelle propre de celle-ci (4).

HÉMATOLOGIE. — Recherches sur le remplacement du sang circulant par du sang frais, du sang conservé et du plasma. Note (1) de MM. Arnault Tzanck.

Marcel Bessis et Meser Burstein, présentée par M. Léon Binet.

Le problème du traitement des hémorragies se présente sous de multiples aspects. Nous voudrions insister dans cette Note sur la valeur comparative du sang conservé et du sang frais, du plasma et du sérum physiologique en tant que liquides de substitution, dans le traitement des hémorragies aiguës chez le Chien.

Après avoir étudié plusieurs techniques pour juger la valeur thérapeutique d'un liquide de remplacement, nous nous sommes arrêtés sur la méthode suivante qui nous a paru la plus satisfaisante (2):

L'animal est endormi au chloralose et l'on enregistre la pression fémorale. Une canule est fixée dans l'artère fémorale et une autre dans la veine fémorale. La première de ces canules est reliée à un appareil de Jouvelet qui aspire le sang artériel à une vitesse fixe réglable par l'expérimentateur. On réalise ainsi une saignée continue, la perte de sang par unité de temps étant toujours la même, indépendante de la tension artérielle de l'animal. In deuxième appareil de Jouvelet renvoie exactement la même quantité de liquide de remplacement par la canule fixée dans la veine fémorale. La masse sanguine n'est ainsi modifiée à aucun moment, dans la mesure bien entendu où le liquide de remplacement reste dans les vaisseaux.

Les expériences sur le sang frais ont consisté à saigner un Chien A de petite taille et à remplacer son sang par celui d'un autre Chien plus grand B, qui a reçu

^(*) Comptes rendus, 198, 1934, p. 499.

^(†) L. Lapicque, C. R. Soc. Biol., 130, 1939, p. 945; La Machine Nerveuse, Paris, 1943, p. 136.

⁽¹⁾ Séance du 18 mars 1946.

⁽²⁾ Ces travaux ont été faits en 1939-1940.

auparavant une injection d'héparine Roche (5 mg kg) dans le but de rendre son sang incoagulable. Donc un appareil de Jouvelet aspire le sang dans la fémorale de A, qui subit ainsi une saignée continue, et l'autre aspire exactement la même quantité de sang dans la fémorale de B et l'injecte dans la veine fémorale de A. Dans ces conditions nous avons constaté que l'on peut enlever une quantité considérable de sang au Chien A sans modifier sa tension artérielle. Ainsi un Chien de 7^{kg} a subi une saignée et une injection de 975^{cm} de sang en 30 minutes sans présenter aucune baisse tensionnelle. Deux heures plus tard, la pression était toujours normale. Un autre Chien de 20^{kg} a survéeu après une saignée et une réinjection de 2600°. On peut ainsi remplacer le sang d'un Chien par le sang d'un autre sans inconvénient. Le sang frais réprésente ainsi un liquide de remplacement idéal.

Quelle est la valeur du sang conservé?

Nous avons saigné des Chiens et leur avons injecté simultanément la même quantité de sang citraté à 4 % of et conservé stérilement à la glacière à + 4° depuis 7 jours. Avec ce sang conservé nous avons obtenu des résultats beaucoup moins satisfaisants qu'avec le sang frais. Ainsi un de nos Chiens de 10^{ks} est mort après une saignée de 900° faite en 18 minutes, et un autre de 6^{kg} après une saignée de 600° faite en 50 minutes.

Il semble donc que le Chien ne peut supporter qu'une quantité limitée de sang conservé et qu'à partir d'un certain moment ce sang devient toxique. A quoi tient cette toxicité? Le citrate de soude ne peut pas être l'agent responsable, puisque, injecté seul à la même dose et avec la même vitesse, il ne détermine aucun trouble. Le passage du potassium des globules vers le plasma joue-t-il? C'est possible. Peut-être faut-il aussi incriminer les modifications des globules rouges.

Quels sont les résultats donnés par le plasma? Nous avons utilisé le plasma préparé après centrifugation du sang citraté (3,5 %) du chien ainsi que du cheval. Pour des raisons que nous ignorons, le plasma des chiens àgés de quelques jours a été mal toléré. Trois Chiens de 18kg, de 20kg et de 8kg sont morts après des injections, respectivement de 285g, de 850g et de 800g; les deux premiers ont présenté l'un un urticaire, l'autre un érythème généralisé.

Le plasma du Cheval nous a donné des résultats moins mauvais. Ainsi un de nos Chiens, de 11^{kg}, n'est mort qu'après une saignée de 920^{cm³}; un autre, de 15^{kg}, après une saignée de 1250^{cm³}; un troisième, de 10^{kg},900, après une saignée de 1300^{cm³}; un quatrième, de 6^{kg},400, après une saignée de 600^{cm³}; un cinquième, de 10^{kg},500, après une saignée de 1050^{cm³}. La durée de l'expérience était de 10-20 minutes. La baisse tensionnelle était brusque ou progressive. Dans certains cas l'hypotension a été très précoce. Il ne semble pas que la mort soit due à l'anémie globulaire; certains de nos Chiens avaient au moment de la

mort un taux globulaire supérieur à 3500 000; dans aucun cas les chiffres ne sont descendus au-dessous de 1400 000.

En effet les essais avec le sérum physiologique ont montré que, au cours des hémorragies rapides avec réinjection simultanée du liquide de remplacement, on peut enlever des quantités considérables de sang avant que la mort ne survienne. Ainsi un Chien de 19^{kg} a pu être saigné en 20 minutes de 2500^{cm²}; un autre, de 18^{kg},700, de 3600^{cm²} en 20 minutes et un troisième, de 10^{kg},300, de 2970^{cm²} en 30 minutes. Le taux globulaire baisse considérablement (audessous de 1 million).

Conclusions. — 1° On peut sans risque, chez le Chien, remplacer la masse totale de son sang par du sang frais d'un autre Chien.

2º Les mêmes conclusions ne peuvent être tirées lorsqu'on utilise du sang conservé.

3° Pour des raisons que nous n'avons pas pu préciser, le plasma conservé de Chien nous a donné des résultats très peu satisfaisants. Le plasma conservé de Cheval tue aussi le Chien, mais avec des doses légèrement plus élevées. Il existe un chiffre limite de plasma toléré par l'animal, très inférieur aux valeurs atteintes avec le sérum physiologique, au delà duquel la mort survient.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — Sur les réactions différentes des graisses du Rat et du Cobaye en présence de benzopyrène. Note (1) de M. Andbé Chevallier, Mile Simone Manuel et M. Pierre Denoix, présentée par M. Gustave Roussy.

Deux animaux de races voisines, le Rat et le Cobaye, présentent des susceptibilités très différentes à la cancérisation, que celle-ci s'effectue spontanément ou qu'elle soit provoquée expérimentalement, par exemple au moyen de l'injection d'un corps cancérigène.

Chez le Rat, cette susceptibilité se révèle très grande, alors que chez le Cobaye elle se présente, au contraire, comme particulièrement inapte à la cancérisation.

Pour étudier cette différence de comportement, nous avons injecté chez des Rats et chez des Cobayes les mêmes quantités d'une solution de 1.2-benzo-pyrène dans l'huile d'olive neutre. Puis nous avons montré (²) que, dans ces conditions, le dosage du benzopyrène effectué par spectrophotométrie dans l'ultraviolet, en utilisant la valeur d'absorption moléculaire, révélait chez le Rat la persistance très prolongée du benzopyrène au niveau de la masse musculaire injectée.

C'est ainsi que, chez la plupart des animaux, on retrouve encore 50 % du corps cancérigène au bout de 2 mois, cette persistance s'accompagnant d'une réaction d'enkystement inflammatoire.

⁽¹⁾ Séance du 25 mars 1946.

⁽²⁾ C. R. Soc. Biol., 139, 1945, p. 598.

Par contre, chez le Cobaye, on assiste à une diffusion très rapide de la solution de benzopyrène, et, au bout de 10 à 12 jours, ce ne sont plus que des traces qui sont retrouvées. Vers le 20° jour, on ne constate plus aucun signe de la présence du corps cancérigène injecté.

Nous avons alors recherché s'il était possible de reproduire in vitro de tels phénomènes et de déterminer, à l'aide d'extraits ou de fragments tissulaires provenant de ces animaux, un processus soit de destruction, soit au contraire de protection du 1.2-benzopyrène.

Des expériences, effectuées en maintenant à l'étuve à 37° des fragments musculaires de Rat ou de Cobaye prélevés et hachés aseptiquement et mis en contact d'une solution huileuse de benzopyrène, ne nous ont pas donné de résultats nets.

Par contre, si l'on mélange du benzopyrène à des graisses prélevées au niveau du tissu cellulaire sous-cutané, on obtient des résultats tout à fait différents, suivant que le benzopyrène se trouve en présence de graisse de Rat ou de graisse de Cobaye.

Dans le cas du Rat le benzopyrène est retrouvé pratiquement inaltéré, avec sa courbe d'absorption caractéristique dans l'ultraviolet, au bout de 8 mois. Dans le cas du Cobaye, au contraire, au bout du même temps, l'absorption du corps cancérigène dans l'ultraviolet est totalement modifiée. Cette modification est telle qu'on peut conclure à une transformation moléculaire très importante.

Pour étudier plus commodément ce phénomène, nous avons utilisé la technique suivante :

On fait dans l'éther de pétrole une solution de la graisse de l'animal à étudier et on y ajoute une faible proportion de benzopyrène. Puis on dépose une petite quantité de la solution sur une série de carrés de papier filtre, où celle-ci s'évapore en s'étalant en couche très mince. Les carrés sont disposés à l'obscurité pour éviter tout effet photochimique surajouté.

Tous les jours, on examine l'absorption ultraviolette du mélange. Dans ces conditions, on constate qu'avec la graisse du Cobaye, la courbe spectrale commence à se déformer très rapidement, et de plus en plus jusqu'au 15° jour, où elle ne présente plus les accidents caractéristiques de l'absorption du benzopyrène.

Les modifications observées sont du même type que celles que l'on peut noter lors de l'examen des tissus de l'animal, quelques jours après l'injection.

Dans le cas du Rat par contre, on n'assiste, dans le même temps, qu'à des déformations très légères de la courbe d'absorption. Il y a donc, avec la graisse de cet animal, une persistance incomparablement plus prolongée des caractères spectraux du corps cancérigène.

Les recherches sont poursuivies dans le but de savoir d'une part quel est le facteur actif dans la graisse, et d'autre part si ce phénomène peut être étendu à d'autres races animales et appliqué à d'autres susbtances cancérigènes.

ANTHROPOLOGIE. — L'évolution des silex taillés du gisement préhistorique de La Micoque, près des Eyzies-de-Tayac (Dordogne). Note (¹) de M. E. BRUET, présentée par M. Emmanuel de Margerie.

Les silex taillés de divers niveaux du gisement préhistorique de La Micoque ont donné lieu à une importante discussion entre M. D. Peyrony (²) et M. Breuil. Je me suis rendu sur place à diverses reprises en compagnie de M. D. Peyrony et j'ai pu examiner attentivement les lieux, tout en prélevant de nombreux échantillons, que j'ai étudiés ensuite au laboratoire.

Voici quels sont les résultats de mon étude. Le silex typique non évolué de La Micoque présente à la fois une partie centrale 4 noirâtre, une zone de différenciation B extérieure beaucoup plus pale et, à la périphérie, la patine poreuse C ordinaire des silex. La partie A possède une structure cryptocristalline et au microscope on voit de nombreuses petites plages calcaires. En B, et principalement en C, il s'agit d'une zone constituée surtout par de l'opale dans laquelle les témoins calcaires n'existent pas. On remarque dans le silex typique des spicules uniaxes et des débris de tests d'échinides. Un silex taillé de la couche nº 2 de La Micoque présente, lorsqu'on le brise, une zone unique rougeatre comme si le silex avait été longtemps plongé dans un milieu argileux. Au microscope, on constate que toute la section est occupée par un gel opaloferrugineux entourant de petites plages microcristallines de calcédonite. Il y a quelques grains clastiques de quartz du milieu initial. Un silex taillé de la couche nº 4 présente une section unique, brunâtre à la loupe, avec un cortex rougeatre comportant des pénétrations rougeatres dans la masse brunâtre. Au microscope, on voit qu'il s'agit d'opale disséminée en très petits globules. Avec un fort grossissement, on voit que l'opale est très chargée d'impuretés de couleur foncée. L'opale globulaire qui entoure de minces zones de calcédonite est secondaire. Un autre silex taillé de la couche 4 présente en section un aspect intermédiaire entre les deux précédents. Il s'agit d'une seule zone dans laquelle domine un gel d'opale légèrement ferrugineux et ayant ainsi une belle teinte rose. On remarque aussi des cordons d'opale très chargée en impuretés noirâtres et des plages de calcédonite. Ces impuretés peuvent être dues à la présence d'un hydroxyde de manganèse qui se révèle d'ailleurs abondant dans la brèche de la couche nº 2. Un autre silex taillé de la couche 4 est entièrement

⁽¹⁾ Séance du 4 mars 1946.

⁽²⁾ La Micoque, les fouilles récentes, leur signification (Bull. Soc. Préhist. Française, n° 6, 1938.)

composé d'opale avec quelques grains minuscules, clastiques, de quartz de la roche originelle. En lumière réfléchie, on voit qu'il s'agit d'opale légèrement ferrugineuse. Une fracture ancienne est remplie à la fois par ce que je crois être un hydroxyde de manganèse et par de la limonite.

La falaise qui domine le gisement est constituée par un calcaire gris assez poreux. Il renferme d'assez nombreux grains clastiques de quartz, de nombreux bryozoaires et des débris de tets d'échinides. J'ai également étudié les éléments calcaires renfermés dans la brèche même du gisement préhistorique. Des échantillons roulés de la couche 4 sont de provenance locale, mais ils sont très évolués. Le ciment calcaire à grain fin passe à la calcite finement grenue et surtout les microorganismes et les débris d'organismes ont leur structure soulignée par le fer, ce qui n'existe pas dans le calcaire en place. Un gel d'opale légèrement jaunâtre a envahi une partie de la roche, se substituant par places au ciment de calcite finement grenue. Par endroits, il s'agit d'un gel opaloferrugineux qui peut pénétrer à l'intérieur des éléments constituant la roche.

En résumé l'ensemble de mes observations montre l'existence, dans les silex taillés et dans les éléments de certaines brèches, d'un gel opalo-ferrugineux (par endroits probablement chargé de manganèse) qui est d'origine secondaire. Les silex taillés ont ainsi acquis une structure bien différente de leur structure originelle, qui était essentiellement celle d'un milieu cryptocristallin de calcédoine avec des fibres de calcédonite. D'autre part l'opale peut être déplacée en milieu aqueux. On se rappellera à ce propos les études de C. Friedel (3) et de W. J. Sollas (4). Or, si la désopalisation ou la dissolution peut être causée par les eaux atmosphériques, il est évident que le gel opaloferrugineux n'a pu pénétrer les silex taillés, comme les éléments calcaires de la brèche, qu'en séjournant à leur contact dans des conditions stables. S'il s'agit de sources filtrant à la base de la falaise et d'eaux chargées des éléments (opale, fer, manganèse) des Sables du Périgord du plateau, il faut admettre que le gisement préhistorique était alors sous les eaux et que, d'autre part, il existait un climat propice à la mise en liberté de la silice, comme cela se produit pour les latérites. Il y a donc lieu de distinguer deux phases dans l'évolution des silex taillés de La Micoque : 1º une évolution de la structure sous l'action d'un gel opalo-ferrugineux qui s'est substitué à la calcédoine et à la calcédonite; 2º une dissolution de l'opale à la périphérie des silex, ce qui a amené l'effacement plus ou moins prononcé des retouches pratiquées par l'homme préhistorique.

A 15h50m l'Académie se forme en Comité secret.

⁽³⁾ Sur certaines altérations des agates et des silex (Comptes rendus, 81, 1875, p. 981).

⁽¹⁾ Paviland Cave, an Aurignacian Station in Wales (Roy. Anthrop. Inst. of Grea Britain, etc., 1913, p. 353.

COMITÉ SECRET.

La Section de Physique générale, par l'organe de M. Aimé Corrox remplaçant le Doyen empêché, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. Charles Fabry:

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 16^h55^m.

A. Lx.

ERRATA.

(Séance du 18 mars 1946.)

Note de M. Henri Belval et M^{ne} Gilberte Legrand, Le système phénol-phénolase dans le tubercule de Topinambour : existence et localisation :

Page 680, ligne 10 de la Note, au lieu de gardent assez..., lire perdent assez....